



Universidad
Carlos III de Madrid

PROYECTO FIN DE CARRERA

CRISTALES LÍQUIDOS
TERMOESTABLES:
TENACIDAD A FRACTURA
Y
ABSORCIÓN DE AGUA

Autor: José Alberto Rodríguez Monedero

Tutor: Olga Martín Cádiz

Leganés, 31 de Julio de 2012

RESUMEN

Las resinas epoxi y en concreto aquellas con base DGEBA son ampliamente utilizadas en numerosos campos de la ingeniería dada sus buenas prestaciones y versatilidad. Como desventajas se encuentran su baja tenacidad y su tendencia a absorber agua, lo cual termina por disminuir las propiedades en servicio.

Para mejorar estas propiedades proponemos modificar la matriz con monómeros de naturaleza similar a los de DGEBA pero con flexibilidad impedida, *diglicidiléter de bifenilo* (DGEBP). Ésta molécula se comporta como una varilla rígida, que al curar genera cristales líquidos epoxi (LCE) [Mititelu 2005; Punchaipetch 2002] y debido a que los LCE proporcionan una estructura altamente orientada dentro de la matriz epoxídica se espera una mejora en las propiedades físicas, térmicas, eléctricas y ópticas.

En el presente proyecto se ha realizado el seguimiento del proceso de absorción de agua y tenacidad a fractura para una resina epoxi modificada con un cristal líquido termoestable. Para ello se prepararon probetas formadas por dos monómeros distintos, *diglicidiléter de bisfenol A* (DGEBA) utilizado como matriz, y *diglicidiléter de bifenilo* (DGEBP) en distintos porcentajes, de naturaleza similar al primero pero con flexibilidad impedida (precursor del cristal líquido). Como agente entrecruzante se utiliza *bencil dimetil amina* (BDMA), amina terciaria que cataliza polimerización aniónica [Galina 2007; Ribera 2003].

El seguimiento del estudio de absorción de agua se realizó mediante gravimetría y según el procedimiento descrito en la **norma ASTM D570 -98**. Se tomaron medidas del aumento de peso de las probetas en función del tiempo de inmersión de estas en agua destilada, realizándose las primeras medidas a intervalos de tiempo relativamente pequeños, para obtener la constante de difusión. Sin embargo, a tiempos largos de inmersión, las medidas se tomaron a intervalos mayores, ya que el proceso de absorción de agua se estabiliza.

El ensayo de la tenacidad a fractura se realizó mediante el ensayo de compresión en tres puntos. La norma que refleja el procedimiento de este ensayo es la **ASTM D 5045 – 99**.

INDICE

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	8
1.1 PRECEDENTES.....	9
1.2 POLÍMEROS Ó MACROMOLÉCULAS POLIMÉRICAS	10
1.2.1 Macromoléculas, monómeros y polímeros.....	10
1.2.2 Polimerización.....	11
1.2.3 Reacciones de polimerización.....	12
1.2.4 Clasificación de polímeros.....	14
1.2.5 Termoplásticos.....	14
1.2.6 Termoeestables.....	15
1.2.7 Elastómeros	16
1.3 RESINAS EPOXÍDICAS	17
1.3.1 Prepolímeros epoxi.....	17
1.4 AGENTES ENTRECruzANTES	19
1.4.1 Reacción de curado en resinas epoxi.....	19
1.4.2 Homopolimerización.....	21
1.4.3 Formación de redes tridimensionales en termoeestables	24
1.5 CRISTALES LÍQUIDOS (LC)	26
1.5.1 Cristal Líquido (LC)	26
1.5.2 Fases que presentan los cristales líquidos (LC)	28
1.5.3 Clasificación de los cristales líquidos (LC).....	29
1.5.4 Cristales líquidos epoxi (LCE).....	30
1.6 LIMITACIONES DE LOS TERMOESTABLES	31
1.6.1 Absorción de agua	31
1.6.2 Fragilidad.....	32
1.7 ABSORCIÓN DE AGUA.COEFICIENTE DE DIFUSIÓN	33
1.7.1 Introducción.....	33
1.7.2 Ley de Fick.....	34
1.7.3 Objetivos y plan de trabajo.....	36
1.8 TENACIDAD A FRACTURA	38
1.8.1 Introducción.....	38
1.8.2 Objetivos y plan de trabajo.....	38

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	39
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA	40
2.1.1 Reactivos de partida	40
2.2 TÉCNICAS EMPLEADAS	46
2.2.1 Difracción de rayos (DRX)	46
2.2.2 Resonancia magnética nuclear de protón (H-RMN).....	48
2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (Scanning Electronic Microscopy)- SEM.....	50
2.3 PREPARACIÓN DE PROBETAS.....	54
2.3.1 Tenacidad a fractura.....	54
2.3.2 Absorción de agua. Ensayo de gravimetría	64
2.4 SISTEMA DE MEDIDAS	73
2.4.1 Tenacidad a fractura.Ensayos mecánicos.....	73
2.4.2 Absorción de agua. Gravimetría.....	76
3. RESULTADOS OBTENIDOS	78
3.1 TENACIDAD A FRACTURA	79
3.1.1 Resultados obtenidos	79
3.1.2 Caracterización miscibilidad LC en matriz epoxi.....	82
3.2 ABSORCIÓN DE AGUA	84
3.2.1 Resultados obtenidos	84
3.2.2 Coeficiente de difusión para tiempos cortos	86
3.2.3 Coeficiente de difusión para tiempos largos.....	88
4. CONCLUSIONES	90
4.1 TENACIDAD A FRACTURA	91
4.1.1 Propiedades mecánicas y tenacidad a fractura obtenidas: E , G_{IC} , K_{IC} , Error (K_{IC}).....	91
4.1.2 Conclusiones finales	93
4.2 ABSORCIÓN DE AGUA	94
4.2.1 Conclusiones finales	94
5. BIBLIOGRAFÍA	95
5.1 LIBROS DE TEXTO, PFC, PÁGINAS WEB, PAPERS DE INVESTIGACIÓN Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS CONSULTADOS	96
5.3 NORMAS APLICADAS EN EL PROYECTO.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA: 1 ESTRUCTURA DE LAS DISTINTAS CLASES DE POLÍMEROS.....	17
FIGURA: 2 GRUPO QUÍMICO ANILLO OXIRANO.....	17
FIGURA: 3 ESTRUCTURA MOLECULAR BENCIL DIMETIL AMINA (BDMA)	30
FIGURA: 4 ESTRUCTURA MOLECULAR (DGEBA).....	30
FIGURA: 5 REACCIONES INICIACIÓN Y PROPAGACIÓN QUE TIENEN LUGAR EN LA HOMOPOLIMERIZACIÓN... 30	
FIGURA: 6 CRISTAL LÍQUIDO (LC) RESULTANTE TRAS HOMOPOLIMERIZACIÓN	30
FIGURA: 7 FASE NEMÁTICOS EN (LC)	28
FIGURA: 8 FASE ESMÉTICOS EN (LC).....	28
FIGURA: 9 ESTRUCTURA MOLECULAR (DGEBP).....	30
FIGURA: 10 LEY DE FICK: DIFUSIÓN-GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN	30
FIGURA: 11 PROCESO DE DIFUSIÓN TRANSITORIO 2ª LEY DE FICK	35
FIGURA: 12 RESINAS EPOXÍDICAS: REACCIÓN BISFENOL A + EPICLORHIDRINA	41
FIGURA: 13 SÍNTESIS DGEBP EN LABORATORIO	42
FIGURA: 14 DIAGRAMA DRX (DGEBP).....	44
FIGURA: 15 ESPECTRO DE RMN-H PARA EL DGEBP	45
FIGURA: 16 FENÓMENO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	46
FIGURA: 17 EQUIPO DIFRACCIÓN DE RAYOS (DRX)	47
FIGURA: 18 EQUIPO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	48
FIGURA: 19 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.....	49
FIGURA: 20 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM) 1	52
FIGURA: 21 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM) 2	52
FIGURA: 22 MOLDE UTILIZADO: OBTENCIÓN DE PROBETAS EN TENACIDAD A FRACTURA	55
FIGURA: 23 INICIO DE GRIETA DE PROPAGACIÓN REALIZADA INCORRECTAMENTE	58
FIGURA: 24 INICIO DE GRIETA DE PROPAGACIÓN REALIZADA CORRECTAMENTE	58
FIGURA: 25 PRENSA Y ÚTIL UTILIZADOS PARA INICIAR GRIETA DE PROPAGACIÓN	59
FIGURA: 26 DETALLE ÚTIL UTILIZADO: SUJECCIÓN DE CUCHILLA EN GRIETA DE PROPAGACIÓN.....	60
FIGURA: 27 PROBETA MECANIZADA: ENSAYO TENACIDAD A FRACTURA.....	62
FIGURA: 28 ESQUEMA GRÁFICO ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA: ENSAYO DE TRES PUNTOS	63
FIGURA: 29 MOLDE UTILIZADO PARA LA OBTENCIÓN DE PROBETAS EN GRAVIMETRÍA.....	65
FIGURA: 30 DESPIECE DEL MOLDE: GRAVIMETRÍA	66
FIGURA: 31 MAQUINA ENSAYO TENACIDAD SHIMADZU AUTOGRAPH AG-I	73
FIGURA: 32 PROBETA FRACTURADA: ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA	79
FIGURA: 33 MICROGRAFÍA DGEBA / DGEBP (5%) / BDMA MEDIANTE (SEM).....	83
FIGURA: 34 MICROGRAFÍA DGEBA / DGEBP (5%) / M-XDA MEDIANTE (SEM).....	83
FIGURA: 35 ESTUDIO GRAVIMÉTRICO DE ABSORCIÓN DE AGUA.....	84
FIGURA: 36 AJUSTE DE PENDIENTE A TIEMPOS CORTOS DE INMERSIÓN.....	87

FIGURA: 37 GRÁFICA ΔM_{REL} (%) / (T) LARGOS: RESUMEN - PROBETAS EN ESTUDIO	88
FIGURA: 38 GRÁFICA K_{IC} / DGEBP (%).....	92

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS.....	54
TABLA 2 DIMENSIONES DE LAS PROBETAS USADAS EN EL ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA	61
TABLA 3 DIMENSIONES DE PROBETAS : ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA.NORMA D5045-99.....	62
TABLA 4 NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS PARA GRAVIMETRÍA Y TENACIDAD A FRACTURA	64
TABLA 5 VALORES OBTENIDOS K_{IC} Y ERROR DE K_{IC} . TENACIDAD A FRACTURA.....	80
TABLA 6 PROPIEDADES MECÁNICAS Y TENACIDAD A FRACTURA OBTENIDAS: E, GIC, KIC, ERROR (KIC) 91	

ÍNDICE DE EXPRESIONES

EXPRESIÓN: 1 SEGUNDA LEY DE FICK	35
EXPRESIÓN: 2 VARIACIÓN EN PESO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE INMERSIÓN PARA TIEMPOS CORTOS.	35
EXPRESIÓN: 3 VARIACIÓN EN PESO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE INMERSIÓN PARA TIEMPOS LARGOS.	36
EXPRESIÓN: 4 ALGORITMO DE LA TRANSFORMADA DE FOURIER.	49
EXPRESIÓN: 5 MÓDULO ELÁSTICO O DE YOUNG	73
EXPRESIÓN: 6 FACTOR CRÍTICO DE INTENSIDAD DE TENSIONES K_{IC}	74
EXPRESIÓN: 7 FUNCIÓN F (X).....	74
EXPRESIÓN: 8 FUNCIÓN G_{IC}	75
EXPRESIÓN: 9 GANANCIA EN PESO DE AGUA	76
EXPRESIÓN: 10 VARIACIÓN EN PESO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE INMERSIÓN PARA TIEMPOS CORTOS.	76
EXPRESIÓN: 11 ΔM_{REL} / (T) PARA TIEMPOS LARGOS.	76
EXPRESIÓN: 12 VELOCIDAD DE DESPLAZAMIENTO (MM/MIN) DEL PUNTO MEDIO ENSAYO DE TENACIDAD .79	
EXPRESIÓN: 13 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN D_0 PARA TIEMPOS CORTOS.....	86
EXPRESIÓN: 14 VARIACIÓN EN PESO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE INMERSIÓN PARA TIEMPOS LARGOS.	88

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 PRECEDENTES

Previamente a la realización del presente proyecto, se llevo a cabo otro, en el que al igual que en este, se pretendían mejorar las propiedades mecánicas (tenacidad a fractura) y de absorción de agua, de resinas epoxi basadas en DGEBA, modificando la matriz con monómeros DGBP.

En dicho proceso se utilizó como iniciador, m-xilendiamina (m-XDA), y las conclusiones fueron las siguientes [González 2009]:

1. La tenacidad en un material disminuye cuando su estructura interna no es homogénea.
El agente endurecedor utilizado en este proyecto (m-XDA), ha dificultado la falta de entrecruzamiento de los dos monómeros del sistema, lo cual ha facilitado la propagación de la grieta, y por tanto ha disminuido la tenacidad de las muestras.
2. Aunque no se apreciaba una tendencia clara en el coeficiente de difusión, y en la ganancia de peso, para todos los tipos de probetas estudiadas, para poder dar una conclusión contundente; Si se podría destacar que el coeficiente de difusión aumentaba para la muestra DGEBA/BP al 5% (la que mayor porcentaje tendría de DGEBP), y la ganancia de peso de agua, en tanto por cien, disminuiría considerablemente.

El presente proyecto, pretende comprobar si mediante el camino que elegimos, es decir, la elección como agente entrecruzante de la amina terciaria Benzil Dimetil Amina (BDMA), se obtendrían mejores resultados.

1.2 POLÍMEROS Ó MACROMOLÉCULAS POLIMÉRICAS

La palabra **polímero** (derivada del griego polys = muchos, y meros = partes), se usa para designar las macromoléculas (de ahí que también se denomine **macromolécula polimérica**) formadas por la repetición de unidades estructurales (átomos o grupos de átomos) unidas entre si por fuerzas de van der Waals o por puentes de hidrógeno.

El conocimiento de la constitución química de las macromoléculas y su configuración, así como la estructura física (orientación y cristalinidad), han permitido obtener materiales poliméricos sintéticos con características predeterminadas para el desarrollo de infinidad de procesos tecnológicos, imposibles sin ellos [*Coca Rebollero 2003*].

1.2.1 Macromoléculas, monómeros y polímeros

Se denominan **macromoléculas**, debido a su gran tamaño, a las moléculas de las que están formadas los **polímeros**. Dentro de cada molécula, los átomos están unidos mediante **enlaces interatómicos covalentes**. En la mayoría de los polímeros, estas moléculas forman cadenas largas y flexibles, cuyo esqueleto es una hilera de átomos de carbono.

Estas largas cadenas están compuestas de entidades estructurales denominadas unidades monoméricas ó unidades de **monómero** que se repiten sucesivamente a lo largo de la cadena. El término **polímero** se acuñó para designar muchas unidades monoméricas. El termino “unidad monomérica” se refiere a la unidad que se repite en una cadena de polímeros, mientras “monómero” se usa en el contexto de una molécula que consiste en una sola unidad monomérica [*Callister 2007*].

Cada unidad repetida, o unidad monomérica que se han unido en secuencia, es su grado de polimerización. Si la cadena se forma por unión de monómeros diferentes, la macromolécula resultante recibe el nombre de **copolímero**.

En la actualidad más del 50% de los productos orgánicos que fabrica el hombre se destinan a la producción de **polímeros sintéticos**. Su importancia industrial ha crecido enormemente en los últimos años debido a sus **propiedades**, entre las que destacan [Ramos Carpio 1988]:

- Bajo peso específico
- Resistencia química aceptable
- Baja constante dieléctrica
- Facilidad de transformación y manufactura de productos terminado.

1.2.2 Polimerización.

El proceso mediante el cual el monómero se transforma en polímero se denomina “reacción de polimerización”.

La **estructura molecular de los polímeros**: Las macromoléculas que constituyen los materiales poliméricos están formadas por secuencias de átomos de carbono entre los que se pueden intercalar átomos de silicio, nitrógeno, oxígeno y azufre (entre otros), unidos por enlaces covalentes, constituyendo lo que se denomina una cadena molecular, que puede ser **lineal o reticulada**. Las cadenas lineales suelen tener ramificaciones más o menos largas y numerosas. Las **cadenas reticuladas** pueden concebirse como el resultado del entrecruzamiento de cadenas lineales mediante enlaces covalentes, formando una red espacial [Díaz Bustillos 2009].

Las **cadenas macromoleculares**, en general, **son estructuras flexibles**, ello es debido a que poseen un elevado número de grados de libertad de rotación interna. La mayoría de los enlaces que unen los eslabones de las cadenas macromoleculares tienen rotación interna y pueden adoptar diversos estados rotacionales. Como el **número de enlaces** entre eslabones que componen una cadena es muy elevado, y cada uno de ellos puede adoptar distintos estados rotacionales, resulta que el número de conformaciones posibles para el conjunto de la macromolécula es enorme. La posibilidad de pasar de una conformación a otra, por rotación

interna de cualquiera de sus enlaces, es lo que confiere flexibilidad a las cadenas macromoleculares [*Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes*].

Se llama **grado de polimerización** (G.P) al número de veces que se repite el monómero para formar la macromolécula, en valor promedio. Para grados de polimerización muy bajos, se obtienen líquidos a temperatura ambiente (aceites sintéticos y ceras); al aumentar el G.P. el producto será normalmente sólido a temperatura ambiente, aumentando progresivamente su temperatura de fusión, hasta llegar a tamaños donde se estabiliza este valor, característico para cada polímero [*Shackelford 1998*].

1.2.3 Reacciones de Polimerización.

Para sintetizar (reunión de los elementos en un todo) un polímero es **preciso** partir de un compuesto (**monómero**) que sea capaz de **reaccionar en dos puntos de su molécula**, esto es, que sea **bifuncional**. Esta bifuncionalidad es la que permite que una molécula de dicho monómero pase a convertirse en un eslabón de una cadena polimérica, por unión covalente con el eslabón anterior y con el eslabón posterior [*Ramos Carpio 1988*].

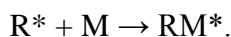
Por el **tipo de polimerización** se puede clasificar en tres grupos:

1. **Polimerización por condensación.**
2. **Polimerización por adicción.**
3. **Polimerización por apertura de anillo.**

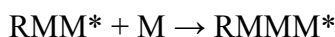
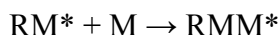
- ❖ **1. Polimerización por condensación:** Tienen lugar cuando reaccionan dos o mas moléculas de monómero, con la perdida de una molécula pequeña, generalmente de agua o amoniaco. Este tipo de reacción es la base de muchos polímeros importantes, como el nylon, lo poliésteres, resinas fenólicas, etc.
- ❖ **2. Polimerización por adicción:** Son macromoléculas formadas por la incorporación al centro activo, de una cadena en crecimiento de moléculas de monómero insaturadas, es decir,

con un doble enlace. El proceso de polimerización requiere la apertura del doble enlace para iniciar la reacción en cadena. La mayoría de estas macromoléculas son polímeros vinílicos o diénicos. Algunos ejemplos de polímeros de adición más importantes son el polietileno, policloruro de vinilo, poliacetato de vinilo, poliacrilonitrilo, poliestireno, polimetacrilato de metilo, etc. En una reacción en cadena se distinguen tres etapas principales:

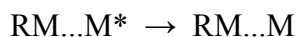
- **Etapas de iniciación:** Consiste, en general, en la adición de una especie reactiva R^* al monómero M , y es la etapa en la que se forman las especies activas de los reaccionantes. Puede representarse esquemáticamente de la siguiente manera:



- **Etapas de propagación:** Las especies activas consumen reactantes por repetición, una y otra vez, de los mismos procesos elementales. Esta etapa comienza con la adición de M a la especie activa RM^* para dar RMM^* , y continua con procesos similares consecutivos en los que más monómeros se va adicionando a la especie activa. Su representación esquemática sería la siguiente:



- **Etapas de terminación:** La propagación continúa hasta que las especies se desactivan, tal y como se expresa a continuación, tal y como se expresa a continuación:



- ❖ **3. Polimerización por apertura de anillo:** Este procedimiento consiste en la polimerización de monómeros cíclicos, por apertura de su anillo mediante un catalizador adecuado. Algunos ejemplos de polímeros de este tipo son : polioximetileno, nylon 6, poliéter, polisiloxano (PDMS) y polifosfazeno.

1.2.4 Clasificación de Polímeros

Desde un punto de vista práctico los polímeros se pueden clasificar según la estabilidad de su estructura y su comportamiento térmico y mecánico. Así podemos distinguir tres grupos fundamentalmente:

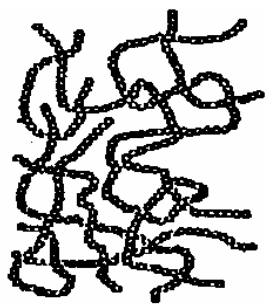
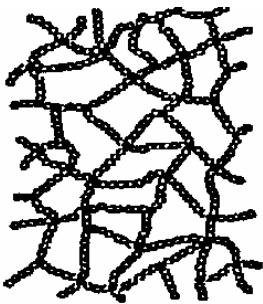

(1) Termoplásticos	(2) Termoestables	(3) Elastómeros
Cadenas moleculares lineales o ramificadas	Cadenas moleculares fuertemente reticuladas	Cadenas moleculares débilmente reticuladas
		

Figura 1: Estructura de las diferentes clases de polímeros: (1) termoplásticos, (2) termoestables y (3) elastómeros

1.2.5 Termoplásticos

Los polímeros termoplásticos están constituidos por macromoléculas que forman cadenas lineales o ramificadas entre las cuales sólo hay fuerzas de unión física (Figura 1(1)). Estas fuerzas intermoleculares son débiles y se reducen por efecto de la temperatura, haciendo que los polímeros termoplásticos se ablanden al calentarnos y se endurezcan al enfriarlos. Estos tratamientos son reversibles, de manera que el material se puede moldear cuantas veces se quiera; factor que resulta fundamental para el reciclado. Los polímeros termoplásticos reblandecen y son solubles en determinados disolventes.

Estos polímeros, a su vez, admiten una subclasificación:

- **Amorfos:** Las cadenas moleculares carecen de orden estructural.
- **Parcialmente Cristalinos:** Resulta factible un cierto ordenamiento de las cadenas.

Los polímeros termoplásticos son los plásticos de mayor consumo, entre los cuales tenemos al polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, poliestireno, polietilentereftalato, etc. Sus aplicaciones son muy diversas; multitud de piezas y fibras están conformadas con estos materiales [Shackelford 1998].

1.2.6 Termoestables

La estructura molecular de los polímeros termoestables consiste en cadenas que están unidas entre sí mediante un gran número de enlaces químicos permanentes (enlaces covalentes). El elevado grado de reticulación hace que este tipo de polímeros presente una estructura reticular muy rígida (Figura 1(2)). Esta estructura tridimensional estable y rígida hace que esta clase de polímeros presenten un comportamiento característico, y es que los termoestables después de procesados, en su estado final, no se puedan fundir ni disolver y mantienen su estructura y dureza ante cambios de temperatura. En consecuencia, estos materiales no se pueden volver a moldear, no son reutilizables.

Los polímeros termoestables son más duros, más resistentes térmica y químicamente y poseen mayor estabilidad dimensional que los polímeros termoplásticos. Sin embargo estos materiales tienen en su contra, poca resistencia al impacto y rápida propagación de las grietas.

Ejemplos de materiales termoestables son: Las resinas fenólicas, **resinas epoxi**, poliuretano, etc. Los termoestables son empleados en la fabricación de barnices, pinturas, adhesivos y como matrices en materiales compuestos.

1.2.7 Elastómeros

La estructura molecular de los polímeros elastómeros es similar a la de los polímeros termoestables, en los cuales las cadenas están unidas entre sí por enlaces covalentes; pero, en este caso, el grado de reticulación o de unión entre cadenas es muy bajo (Figura 1(3)). Esta estructura hace que estos materiales, a temperatura ambiente, sean flexibles y elásticos y se comporten como gomas o cauchos. La característica fundamental de los elastómeros es que se deforman rápidamente si se les aplica una fuerza y se recuperan de forma casi instantánea cuando cesa. La presencia de enlaces covalentes entre las cadenas hace que estos compuestos tampoco se fundan y, ante solventes, sólo experimenten hinchamiento sin llegar a disolverse.

Algunos ejemplos de elastómeros son: el caucho natural, caucho de estirenobutadieno, caucho poliuretánico y caucho de siliconas.

1.3 RESINAS EPOXÍDICAS

El término resina epoxi, se aplica tanto al prepolímero como al polímero resultante del entrecruzamiento, formando ya el material termoestable.

1.3.1 Prepolímeros Epoxi

Las resinas epoxi constituyen una familia de compuestos reactivos caracterizada por la presencia del grupo oxirano. Las resinas epoxi poseen dos o más de estos grupos funcionales por molécula cuya apertura inicia la reacción de polimerización. Sin embargo, cuando el término se aplica a la resina curada, puede que no contengan estos grupos oxirano [*Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes*].



Figura: 2 Grupo químico anillo oxirano

Las resinas epoxi presentan una gran estabilidad dimensional, térmica y química, así como una adhesión excelente a un gran número de sustratos y no liberan volátiles. Además se caracterizan por su alta rigidez, resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga, así como por sus buenas propiedades como aislante eléctrico y térmico [*May 1988*].

La familia de resinas epoxi mas utilizada, está constituida por los oligómeros del diglicidiléter de bisfenol A, (DGEBA).

Las resinas epoxi, o epoxídicas, son productos obtenidos de la química del petróleo, se presentan en forma de sólidos o líquidos más o menos viscosos. Por sí solos son solubles y

fusibles y no poseen ninguna propiedad mecánica reseñable. Pero son capaces de reaccionar con endurecedores o agentes de curado para originar estructuras muy reticuladas, insolubles, infusibles, con excelente resistencia a ácidos, bases y disolventes y con altísimas prestaciones mecánicas, de manera que **se clasifican dentro de los polímeros termoestables**.

1.4 AGENTES ENTRECruzANTES

Para formar el compuesto termoestable propiamente dicho, las resinas o prepolímeros epoxi deben sufrir la llamada reacción de curado o entrecruzamiento, por la cual los monómeros se unen y se entrecruzan dando lugar a la estructura reticulada rígida de propiedades deseadas. Este proceso se consigue mediante la presencia de sustancias químicas denominadas de forma genérica, agentes de curado, ó agentes entrecruzantes.

Las aminas son los agentes de curado más ampliamente utilizados para las resinas epoxi. El sistema epoxi-amina es la clase más común de termoestable y la reacción de termoestable más estudiada [Pascault 2000; Jellinek 1978].

El número de agentes de curado disponibles comercialmente es muy amplio y la elección final dependerá de la importancia relativa entre la economía, la facilidad de la manipulación, el tiempo de vida, de las condiciones de curado, la toxicidad y las propiedades mecánicas, químicas, térmicas y eléctricas de los productos finales, y como no, también de la reacción de curado que queramos.

Para el curado de nuestra resina se utiliza *bencil dimetil amina* (BDMA), amina terciaria que cataliza polimerización aniónica [Galina 2007; Ribera 2003].

1.4.1 Reacción de Curado en Resinas Epoxi.

La reacción de curado de las resinas epoxi se lleva a cabo a través de los grupos epoxi presentes en el prepolímero, pero puede producirse también a través de grupos hidroxilos que hubiera en el prepolímero.

Las resinas epoxi tienen una importante ventaja respecto a otros termoestable, y es que la reacción de curado se produce sin la eliminación de pequeñas moléculas como el agua, lo que producen una menor contracción volumétrica en el curado del termoestable [Barral 2000; Brown 1988].

En la reacción con el grupo epoxi, el anillo epoxi es abierto. Los grupos epoxi son muy reactivos hacia especies tanto nucleófilas como electrófilas [Williams 1997], de forma que es receptivo a una amplia gama de agentes de curado. Los agentes de curado pueden ser, en general, de dos tipos [Brown 1988]:

1. Catalizadores: Son aquellos compuestos que producen la reticulación de la resina epoxi mediante la acción de catalizar la unión entre los precursores epoxi, llevando a la homopolimerización de la resina epoxi por formación de enlaces poliéteres [R. Bottom].

Se usan en bajas concentraciones, del orden del 1% en peso de la resina o inferior. Son fundamentalmente aminas terciarias, o ácidos de Lewis como el trifloruro de boro.

Para que un prepolímero epoxi de lugar a una resina termoestable por homopolimerización, se requiere que la funcionalidad del prepolímero sea igual o mayor a tres.

2. Agentes Entrecruzantes Reactivos: Son aquellos compuestos que producen la reticulación de la resina mediante su unión o reacción con las moléculas de epoxi, incluyéndose en la estructura final del termoestable como puente entre las moléculas epoxi.

Este tipo de agentes de curado reacciona directamente con los grupos epoxi o con los grupos hidroxilos de la resina epoxi a través de la reacción de condensación.

Como estos agentes se integran en la molécula, deben respetarse rigurosamente las relaciones ponderadas para la resina epoxi y el endurecedor.

El agente de curado debe tener una funcionalidad adecuada para producir con el prepolímero una molécula tridimensional. Por ejemplo, si el prepolímero epoxi tienen una funcionalidad de dos, se requiere que la funcionalidad del agente sea mayor que dos.

Los agentes de curado reactivos más utilizados son las aminas y los anhídridos de ácido carboxílico, aunque también pueden reaccionar con poliamidas y otros polímeros que contengan grupos hidroxilos o mercaptanos [Forrest 2008; Brown 1988].

En general, las aminas curan más rápidamente, a menor temperatura y proporcionan una mejor resistencia química que los anhídridos, pero son más tóxicas.

Los endurecedores amina entrecruzan a las resinas epoxi, bien por mecanismos catalíticos, en el caso de aminas terciarias; o bien, actuando como agentes reactivos formando puente entre las moléculas de epoxi, para el caso de aminas primarias y aminas secundarias.

1.4.2 Homopolimerización

Las reacciones consideradas en este trabajo son reacciones epoxi-amina catalizadas por los grupos hidroxilo generadas en la reacción y por grupos hidroxilo iniciales o impurezas

Hay una posibilidad de reacción epoxi-amina, que tendría lugar, incluso aunque no hubiese aminas reactivas presentes, las resinas epoxi son capaces de reaccionar consigo mismas si la temperatura de curado es relativamente alta. Esta reacción se denomina homopolimerización.

La homopolimerización, es iniciada por impurezas presentes en la resina o por aminas no reactivas (terciarias). Esta situación es difícil de alcanzar, solamente se produciría mediante el uso de catalizadores específicos [Kim 1994, Barton 1985, Horie 1970, Cole 1991].

A continuación se muestra el esquema molecular del proceso de combinación del grupo amino y epoxi (Mecanismo homopolimerización aniónica DGEBA/BDMA), en la que interviene como agente entrecrucante, la amina terciaria Bencil Dimetil Amina (BDMA), que cataliza la polimerización aniónica. (Proceso que tiene lugar en la cura de las muestras preparadas en este proyecto):

- 1- En primer lugar tenemos por un lado el Monómero (M), DGEBA y el Iniciador (I), BDMA:

- **Iniciador, I, BDMA:**

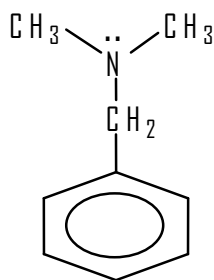


Figura: 3 Estructura molecular bencil dimetil amina (BDMA)

- **Monómero, M, DGEBA:**

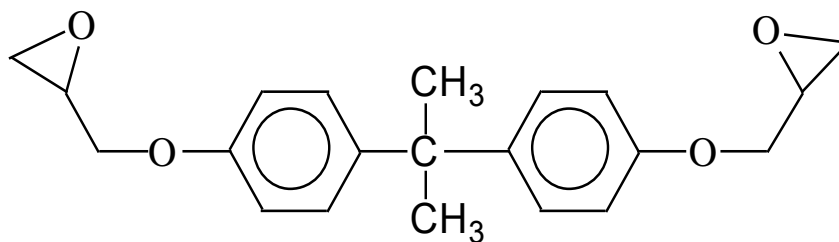


Figura: 4 Estructura molecular DGEBA

- 2- A continuación se observa como se produce la Reacción de Iniciación, y la Reacción de Propagación:

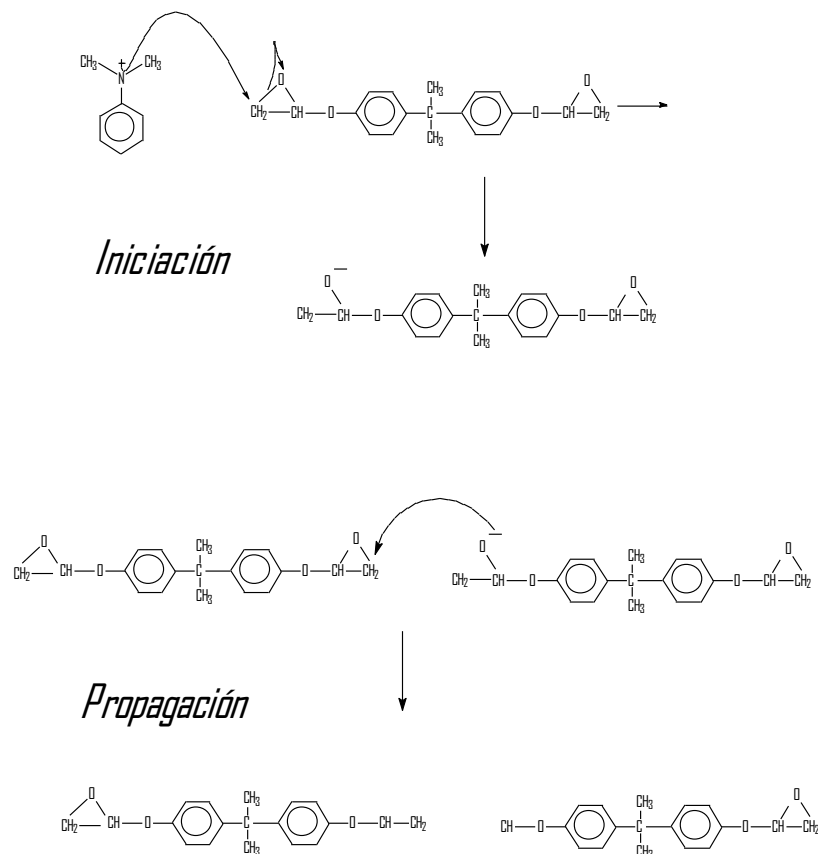


Figura: 5 Reacciones Iniciación y Propagación

Fuente: <http://psñc.ws.spanish/eposyn.htm>

- 3- Posible conformación LC tras la Homopolimerización:

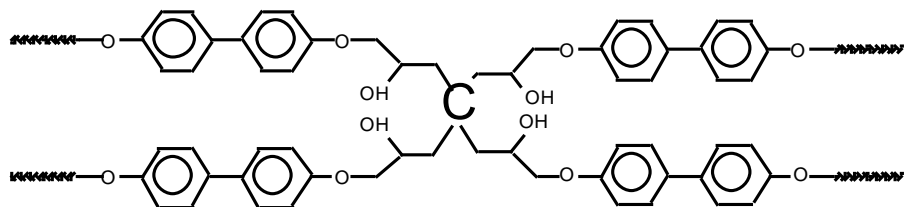


Figura: 6 Cristal líquido (LC) resultante tras la homopolimerización

Fuente: <http://psñc.ws.spanish/eposyn.htm>

1.4.3 Formación de redes tridimensionales en termoeestables.

El proceso de curado de las resinas epoxi puede producirse a temperatura ambiente o aplicando calor variando el tiempo de curado.

Dicho proceso supone la formación de **una estructura tridimensional rígida reticulada**, a partir de la transformación de un monómero líquido de bajo peso molecular, en un polímero, sólido amorfo, de alto peso molecular al reaccionar la resina con el endurecedor, ó agente entrecruzante.

Cuando aumenta el grado de entrecruzamiento, los cambios en las propiedades de las resinas epoxídicas varían. En un primer momento, la mezcla de la resina-endurecedor es fluida pero, poco a poco, se va haciendo más viscosa hasta que se acaba formando un sólido elástico. A este punto crítico se denomina **gelificación** y se produce una vez alcanzada una temperatura característica denominada **temperatura de transición vítrea, T_g** .

La temperatura de transición vítrea, T_g , supone la transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso a un gel elástico, con lo que el polímero pierde su fluidez.

La gelificación desde el punto de vista del procesado y uso del material, es característica de los materiales termoeestables, ya que antes del punto de gelificación el material es soluble, pero después deja de serlo. Tras este punto, coexisten una fracción soluble (sol) y una fracción insoluble (gel).

A medida que avanza la reacción, la fracción gel crece a expensas de la fracción soluble y así continúa hasta que esta última es prácticamente cero en muchos de los productos epoxídicos curados.

La gelificación no inhibe el proceso de curado, es decir, la velocidad de reacción no cambia, pero depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los componentes utilizados.

A medida que avanza la reacción, no sólo aumenta el peso molecular del polímero, sino que también se ve afectada la temperatura de transición vítrea, T_g , ya que aumenta a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento.

Durante el proceso de curado tiene lugar un punto que es el de **vitrificación**, que se produce cuando la temperatura de transición vítrea T_g alcanza el valor de la temperatura de curado isoterma, lo que **supone la solidificación del material**, es decir, el paso de líquido viscoso o gel elástico a un sólido vítreo, como consecuencia de un incremento del peso molecular y la densidad de entrecruzamiento. Puede ocurrir en cualquier etapa del curado, aunque, normalmente, es posterior a la gelificación.

En la vitrificación, a diferencia de la gelificación, la velocidad de curado se hace extremadamente lenta, de modo que cuando se necesita una reacción completa de todos los grupos epoxi **se aconseja realizar un postcurado de las resinas a una temperatura elevada** *[Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes]*.

1.5 CRISTALES LÍQUIDOS (LC)

El objetivo de éste proyecto como hemos comentado al principio de éste documento es mejorar las propiedades mecánicas y tenacidad a fractura de la resina epoxi (DGEBA) mediante, la introducción de refuerzos, en éste caso un cristal líquido epoxi (LCE) que es el DGEBP. Se espera que el DGEBP genere estructuras anisotrópicas ordenadas de naturaleza similar al DGEBA que dificulten la propagación de grietas, y por tanto se consigan interesantes propiedades mecánicas y tenacidad a fractura.

1.5.1 Cristal líquido (LC)

Es el nombre asignado a un estado intermedio (mesofase) de la materia entre un líquido (isótropo, que fluye) y un sólido cristalino (anisótropo y rígido).

La mayoría de los materiales sólidos dan lugar a líquidos isótropos directamente al fundirse. Sin embargo, en algunos casos, se forman una o más fases intermedias, denominadas mesofases, donde el material tiene una estructura ordenada y al mismo tiempo la movilidad propia de un líquido. Los compuestos que tienen esta característica se denominan **cristales líquidos (o mesógenos)**.

Se puede decir que se trata de un **fenómeno supramolecular** que se basa en la existencia de **interacciones débiles entre las moléculas del tipo dipolo-dipolo** o fuerzas de dispersión.

Para que estas interacciones sean suficientemente importantes, generalmente es necesario que las moléculas tengan formas **anisótropas** (presentan distintas propiedades dependiendo de la dirección en la que se midan), lo que da lugar a un empaquetamiento eficaz. De este modo, estas interacciones son suficientemente fuertes para mantener las asociaciones entre moléculas en una orientación preferente, sin pérdida de libertad para moverse, teniendo en cuenta que no se encuentran unidas por enlaces covalente.

Los complejos con comportamiento de cristal líquido suelen ser típicamente moléculas grandes y alargadas. Esta forma alargada hace que las moléculas se coloquen paralelamente, pero al mismo tiempo, con la libertad de poder desplazarse las unas respecto a las otras a lo largo de sus ejes.

Los cristales líquidos son anisótropos dada su ordenación. Los materiales anisótropos tienen propiedades que dependen de la dirección en que se miden.

La viscosidad de estos compuestos es menor en la dirección paralela a las moléculas. Estas moléculas grandes y alargadas necesitan menos energía para deslizarse unas respecto a las otras a lo largo de sus ejes que para moverse lateralmente.

Los materiales isótropos son materiales cuyas propiedades no dependen de la dirección en que se miden. Por ejemplo, los líquidos normales son isótropos: sus viscosidades son las mismas en cualquier dirección. **Los cristales líquidos se convierten en líquidos isótropos cuando se calientan por encima de una temperatura característica** ya que entonces, las moléculas tienen la suficiente energía para superar las atracciones que restringen su movimiento.

1.5.2 Fases que presentan los cristales líquidos (LC)

Los cristales líquidos pueden presentar dos tipos de fases:

- **Nemáticos:** Los centros de masa de las moléculas están colocados como en un líquido, sin orden de largo alcance existiendo un eje director en una dirección determinada en el cual están orientadas en promedio de las moléculas. La fase nemática exhibe orden de orientación, pero desorden en la posición de los centros de masa moleculares.

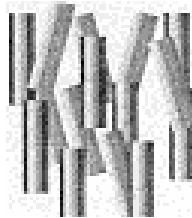


Figura: 7 Fase nemáticos en (LC)

- **Esméticos:** Existe un orden de largo y corto alcance. Los ejes moleculares mantienen un orden de orientación y también existe un orden en la posición de los centros de masa.

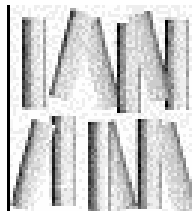


Figura: 8 Fase esméticos en (LC)

1.5.3 Clasificación de los cristales líquidos (LC)

Los cristales líquidos pueden ser de los siguientes tipos:

- **Termotrópicos:**

Se forma o desaparece la fase cristal líquido con variaciones de temperatura.

- **Liotrópicos:**

Se forma o desaparece la fase de cristal líquido en función de la variación de polaridad del medio.

- **Termoestables (LCTs, LCE):**

Los polímeros termoestables a diferencia de los termoplásticos no licuan al calentarse debido al entrecruzamiento de sus cadenas, por lo que, técnicamente no podemos hablar de una transición cristal-líquido y aunque se denominan cristales líquidos termoestables (LCTs), la filosofía es otra. El término líquido se asocia a la propiedad de sólido amorfo desordenado con propiedades isotropas y el término cristal se asocia a sólido cristalino ordenado con propiedades anisótropas, por lo tanto el material que da lugar, tiene una estructura ordenada y al mismo tiempo la movilidad propia de un líquido debido a pequeños movimientos de las cadenas entrecruzadas, producidos por la temperatura (termotrópico) o la polaridad del medio (liotrópico) al igual que un cristal líquido típico.

1.5.4 Cristales líquidos Epoxi (LCE)

El diglicidiléter de bifenilo (DGEBP) es un monómero precursor de naturaleza similar al del diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) pero de flexibilidad impedida. Ésta molécula se comporta como una varilla rígida, que al curar (añadiéndole un agente endurecedor) genera cristales líquidos epoxi o termoestables (LCE ó LCTs) [Mititelu 2005; Punchaipetch 2002; Lu 2001; Hefner 1993].

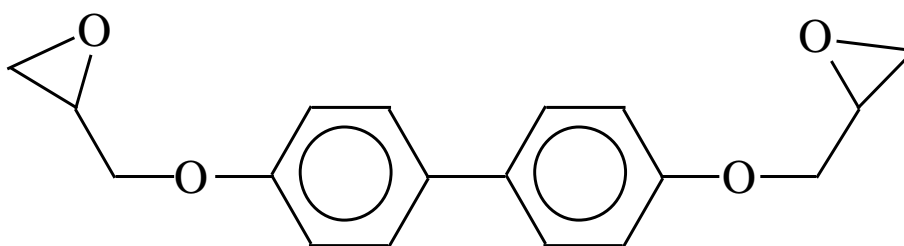


Figura: 9 Estructura molecular (DGEBP)

Las **excelentes propiedades** de los **cristales líquidos termoestables** (LCTs) son debidas a que conservan una **alta organización molecular** dentro de la matriz epoxídica (DGEBA) **después** incluso del **curado**. Por lo tanto presentan propiedades anisotrópicas debidas a su ordenación y éstas variarán dependiendo de la dirección en que se midan.

El resultado es un alto entrecruzamiento de ésta molécula con comportamiento de varilla rígida (LCTs) dentro de la matriz epoxídica (DGEBA), mejorando las propiedades en sentido transversal a la orientación de las varillas.

1.6 LIMITACIONES DE LOS TERMOESTABLES

1.6.1 Absorción de Agua.

Aunque las resinas epoxi poseen excelentes propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas, presentan una limitación importante y es su gran sensibilidad al agua, tanto en estado líquido como en estado vapor, debido a su gran capacidad de absorción de agua. Pequeñas cantidades de agua pueden penetrar en el interior del material causando una pérdida importante de propiedades mecánicas [Mijovic 1985; Ellis 1993; Adams 1996], debido a:

- Efecto plastificante, reducción de la temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina, normalmente entre 10-20°C por cada 1% absorbido de agua.
- Aparición de tensiones debido a hinchamientos diferenciales.
- Degradación química.

En general, en un proceso de absorción de agua en una resina epoxi, se ha observado que el incremento del volumen producido es igual o menor a la suma del volumen de agua absorbida más el de la resina seca [May 1988].

Una de las estrategias para disminuir la absorción de agua, es la incorporación de otros componentes como polímeros órgano-inorgánicos. Las siliconas podrían ser un buen ejemplo, ya que presentan un esqueleto Si-O-Si de naturaleza hidrofóbica [Cabanelas 2001].

1.6.2 Fragilidad.

Otra de las principales limitaciones que presentan las resinas epoxi, es que debido a su alta densidad de entrecruzamiento, suelen presentar baja tenacidad [May 1988]. Para mejorar su tenacidad se suele limitar el grado de conversión sacrificando T_g y módulo de elasticidad, o se incorporan segundas fases elastoméricas o termoplásticos que generan microfases o nanofases en la resina curada. Los elastómeros utilizados suelen ser derivados del polibutadieno y copolímeros de butadieno acrilonitrilo (CTBN, ATBN) y como termoplásticos polímeros de ingeniería como polietersulfonas y polietirimidas [Kinloch 1989], aunque también se han utilizado otros termoplásticos de menor T_g como polimetacrilato de metilo (PMMA) y poliestireno (PS). **El polímero modificador, suele ser miscible en la mezcla inicial de los precursores, pero a medida que avanza el proceso de curado, disminuye su solubilidad, obteniéndose al final un sistema multifásico.** El mecanismo de separación así como las morfologías que se pueden obtener, son muy variadas, y dependen de muchos factores, entre otros: el método de introducción del polímero modificador, temperatura y ciclo de curado, composición, peso molecular, etc [Standford 1997].

Otra estrategia utilizada para mejorar la tenacidad es la incorporación de elementos reforzantes, como las fibras de vidrio, carbono, aramida, nanopartículas o nanotubos de carbono.

1.7 ABSORCIÓN DE AGUA. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

1.7.1 Introducción.

Según se ha puesto de manifiesto en apartados anteriores, uno de los **inconvenientes** que presentan las **resinas epoxi** es la tendencia a **absorber agua**, por ello será necesario controlar y estudiar los parámetros que gobiernan éste mecanismo.

Este estudio se ha llevado a cabo mediante técnicas no destructivas microscópicas como son los ensayos **gravimétricos**, que estudia la ganancia de peso a temperatura constante como una función del tiempo. Este método nos permite medir la cantidad de agua absorbida, pero no es del todo fiable al determinar la absorción de agua en las zonas más críticas que son las interfases.

En la actualidad, el mecanismo de absorción de agua en las resinas aún es motivo de controversia. No existe un modelo universal que describa este proceso debido a que es muy complejo el estudio de las interacciones moleculares que tienen lugar entre el agua absorbida y los grupos funcionales presentes en las resinas, y las consecuencias de estas interacciones [Xiao 1998].

Variables como la estructura química de la resina, su T_g , concentración de grupos hidroxilo formados durante el curado, e incluso la presencia de una fase dispersa, entre otras, afectan significativamente a la velocidad de difusión de agua en el sistema. Sin embargo, la mayoría de los mecanismos de difusión, se basan en dos modelos fundamentales: el modelo de Fick y el modelo de Langmuir.

1.7.2 Ley de Fick.

El fenómeno de la difusión se define como la migración de las moléculas cuando hay un gradiente de concentración. Se puede decir que para que exista el fenómeno de la difusión, la distribución espacial de moléculas no debe ser homogénea, debe existir una diferencia, o gradiente de concentración entre dos puntos del medio.

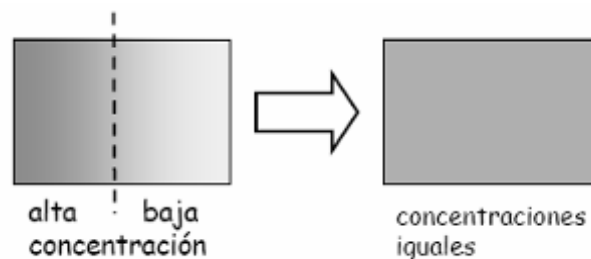


Figura: 10 Ley de Fick: Difusión-gradiente de concentración

Como ejemplo del fenómeno de la difusión podemos señalar lo que ocurre cuando se coloca un terrón de sal en un recipiente de agua o perfume en el aire y es que se distribuyen las moléculas de sal o perfume en todo el líquido o aire circundante, por ello decimos que se difunden las moléculas del sal o de perfume por todo el medio.

En muchos fenómenos estudiados la difusión se produce en régimen transitorio (segunda ley de Fick reflejada en este proyecto) en lugar de estacionario como indica la primera ley de Fick. En el caso de régimen transitorio tanto el flujo como la concentración varían con el tiempo.

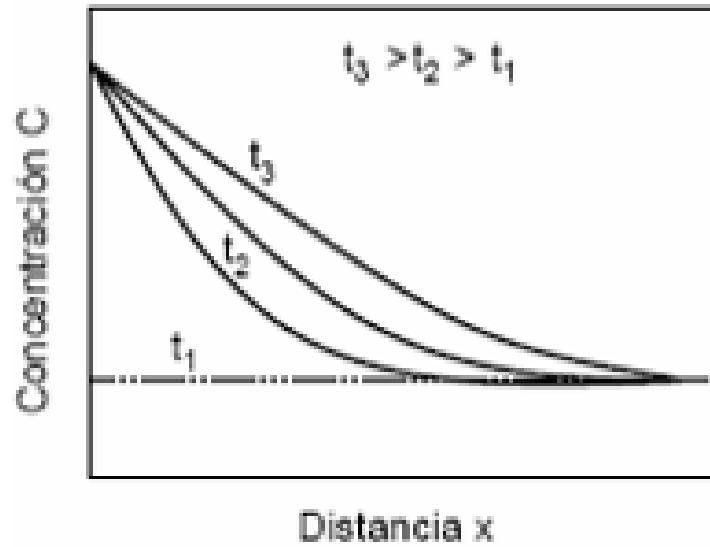


Figura: 11 Proceso de difusión transitorio 2ª ley de Fick

Uno de los modelos que mejor explican los procesos de difusión por lo tanto, es el de la **segunda ley de Fick**, considera que el agua se distribuye homogéneamente por el material, quedando íntimamente unido a él. Si una de las superficies planas de un polímero está expuesta a un entorno fluido, el cambio en la concentración (C) de una sustancia difundiendo como una función del tiempo (t) y la posición (x) viene dado por la segunda Ley de Fick, donde D es el coeficiente de difusión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Expresión: 1 Segunda ley de Fick

En dicho modelo, la variación en peso de la muestra en función del tiempo de inmersión viene dada por:

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} ; \quad \text{Para } t \leq \frac{0,05h^2}{D}$$

Expresión: 2 Variación en peso en función del tiempo de inmersión para tiempos cortos.

La absorción de agua para tiempos cortos se comporta de manera lineal.

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(-\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2 \right); \text{ Para } t > \frac{0,05h^2}{D}$$

Expresión: 3 Variación en peso en función del tiempo de inmersión para tiempos largos.

Donde Δm_{rel} es la ganancia de agua cuando se ha alcanzado el equilibrio de saturación, que generalmente se deja como parámetro ajustable, D es el coeficiente de difusión y h es el espesor de la muestra. Una importante característica de esta teoría es que en un primer estadio, las curvas tanto de absorción como de desorción son funciones lineales de $t^{1/2}$, luego para tiempos cortos se podrá escribir la ley según la expresión dos.

1.7.3 Objetivos y Plan de Trabajo

Como hemos comentado las resinas epoxi tienen buenas propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas que permiten su utilización como adhesivos estructurales y como matrices de materiales compuestos fundamentalmente en las industrias aeroespacial y de automoción. Hay un aspecto de extraordinaria importancia a la hora de utilizar estos materiales que es la pérdida de propiedades y consecuente reducción del tiempo de vida al ser expuestos a ambientes húmedos. Pequeñas cantidades de agua pueden penetrar al núcleo del polímero causando pérdida de propiedades mecánicas debido a:

- Plastificación.
- Aparición de tensiones a causa del hinchamiento del sistema.
- Degradación química.

El **daño más significativo con la absorción de agua parece estar en la modificación de la zona interfacial**: zona de unión adhesivo-adherente, o matriz-fibra. Sin embargo, también se ha de tener en cuenta el deterioro del propio adhesivo o matriz epoxi. La caracterización de los cambios que experimenta el polímero epoxi con la absorción de agua, es una etapa necesaria

para entender el proceso de envejecimiento. Las resinas epoxi curadas son materiales frágiles y necesitan ser modificadas en nuestro caso con DGEBP [*Sepulveda Ramos 2003*].

Uno de los objetivos del presente trabajo es estudiar y monitorizar el envejecimiento hidrotérmico del sistema epoxi DGEBA+DGEBP con el agente endurecedor BDMA. En primer lugar se medirá la absorción de agua en función del tiempo y de la temperatura del agua, constante a 30°C, para diferentes muestras conteniendo distintas proporciones de DGEBP (0%, 0,5% y 2,5). Se analizarán las curvas de absorción para determinar la influencia de los procesos de difusión y de hinchamiento de las probetas.

Hay que señalar, que también se intento fabricar una probeta DGEBA+DGEBP, con un porcentaje de 5% de DGEBP, para el ensayo de absorción de agua pero hubo problemas en laboratorio, y se optó por hacer el experimento solo con las probetas de los porcentajes mencionados.

1.8 TENACIDAD A FRACTURA

1.8.1 Introducción.

La **mecánica de la fractura** es la disciplina que se enfoca al estudio del comportamiento de materiales con fisuras u otros pequeños defectos. Es cierto que todos los materiales tienen algunos defectos.

Lo que se necesita conocer es el esfuerzo máximo que puede soportar un material, si contiene defectos de un cierto tamaño y geometría. **El esfuerzo aplicado al material se intensifica por el defecto, el cual actúa como un concentrador de esfuerzos.**

La **tenacidad a la fractura** mide la capacidad de un material, que contiene un defecto, a resistir una carga aplicada. Esta propiedad depende del espesor de la probeta: conforme se incrementa el espesor, la tenacidad a la fractura K_c disminuye hasta un valor constante. Esta **constante se conoce como la tenacidad a la fractura de deformación plana K_{IC} [Askeland 2001].**

1.8.2 Objetivos y Plan de Trabajo.

Es importante conocer cuales son los mecanismos operativos en el aumento de la tenacidad de resinas epoxi y bajo qué circunstancias estos se producen y son activos.

El objetivo de esta parte del proyecto es analizar una de las propiedades mecánicas como es la tenacidad a fractura de las resinas epoxi DGEBA modificadas con distintos porcentajes de DGEBP disueltos en ella, mediante el ensayo de tres puntos según la norma D5045-99.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA.

2.1.1 Reactivos de Partida

El material polimérico estudiado en este proyecto está compuesto por la resina epoxi, diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA n=0) que tras endurecerla será nuestra matriz.. En ella se disuelve distintos porcentajes de DGEBP al 0%, 0,5%, 2,5% y 5%. El DGEBP es un monómero de naturaleza similar al DGEBA pero con flexibilidad impedida. Esta molécula se comporta como una varilla rígida y tiene la propiedad, que al curar, genera cristales líquidos epoxi (LCE). Como agente entrecruzante se ha utilizado la amina terciaria bencil dimetil amina (BDMA), que cataliza la polimerización aniónica [Galina 2007; Ribera 2003].

2.1.1.1 Estructuras moleculares: DGEBA / DGEBP / BDMA

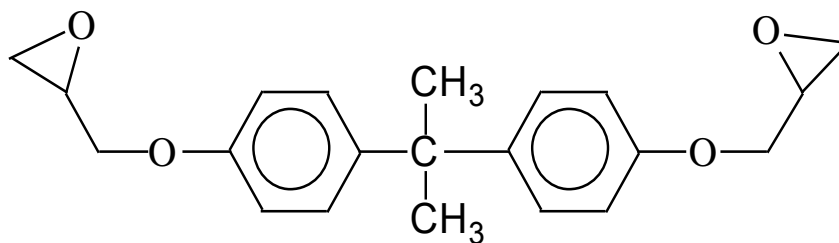


Figura: 4 Estructura molecular (DGEBA)

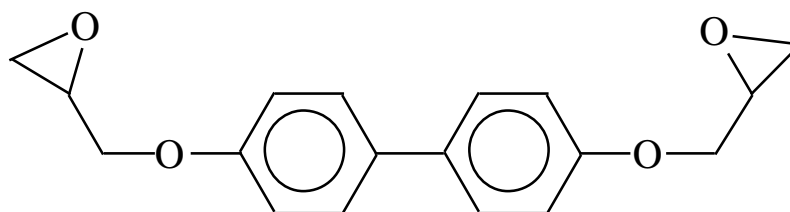


Figura: 9 Estructura molecular (DGEBP)

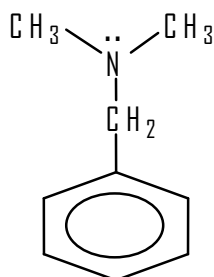


Figura: 3 Estructura molecular (BDMA)

2.1.1.2 Diglicidiléter de Bisfenol A (DGEBA): SINTESIS

La familia de resina epoxídica más utilizada, está constituida por los oligómeros del diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA). Alrededor del 80 por 100 de las resinas que se utilizan en el mercado son derivados de la reacción del **bisfenol A** y la **epiclorhidrina**, cuya estructura molecular es:

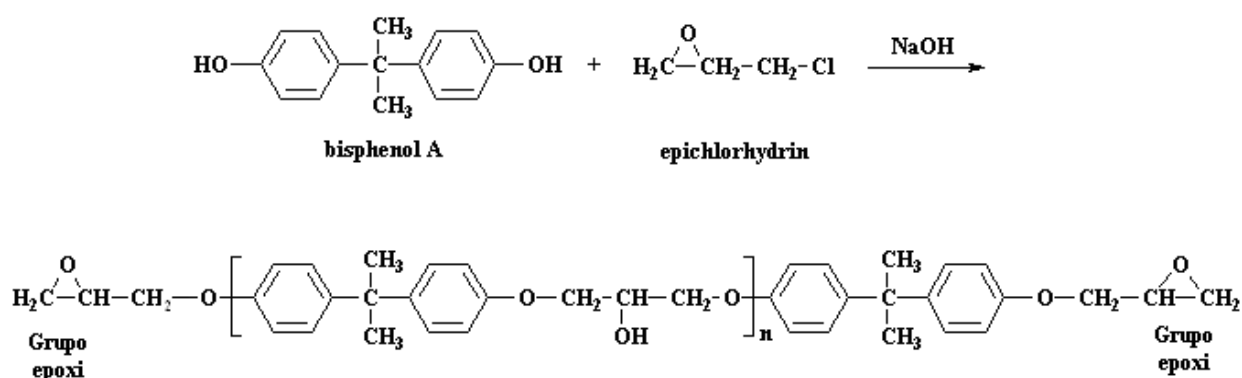


Figura: 12 Resinas epoxídicas: reacción bisfenol a + epiclorhidrina

La unión de estos dos compuestos da origen a unas **resinas primarias lineales** con grupos hidroxilo y epoxi que permiten una reticulación posterior mediante agentes químicos adecuados. Dependiendo de las proporciones de mezcla, los pesos moleculares de la resina final pueden ir desde pocos cientos hasta más de $50000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, variando las propiedades del producto final.

Las resinas primarias, prepolímeros, son compuestos no reticulados, que no tienen mucha utilidad práctica, puesto que **no se polimerizan** por sí mismas, dado que **necesitan catalizadores reticulantes**.

Se utilizan agentes químicos que tengan **hidrógenos reactivos** en su molécula para **originar resinas termoestables** propiamente dichas. Las resinas epoxi y los endurecedores reaccionan a presión normal.

2.1.1.3 Diglicidiléter de Bifenilo (DGEBP): Síntesis.

El DGEBP a diferencia del DGEBA no se encuentra disponible en el mercado por lo que tuvimos que sintetizarlo en el laboratorio.

El procedimiento seguido en el laboratorio fue el siguiente [Galina 2007]:

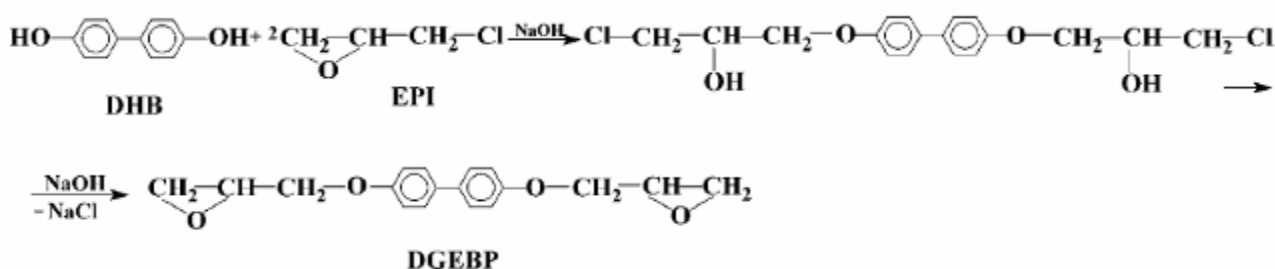


Figura: 13 Síntesis DGEBP en laboratorio

A continuación se describe paso a paso, el procedimiento que se siguió en el laboratorio para la síntesis de DGEBP:

- A.** Se toman 0.08 moles de DHB (15gr) se disuelven en 1.67 moles de EPI (155gr) se añaden 0.0025 moles (0.57gr) de BTMA y se introducen en un matraz redondo de 500ml.
- B.** Se añade una barra magnética y con un refrigerante en la boca del matraz se pone en una placa calefactora con agitación magnética y un baño de silicona a 110°C durante 1h, la disolución permanece a reflujo (disolución incolora y transparente).
- C.** Transcurrido este tiempo se añaden mediante un embudo de adicción, 100ml de una disolución de NaOH 0.5N en H₂O (aparece un precipitado blanco que enturbia la disolución) se deja la reacción a reflujo una hora más y transcurrido el tiempo se retira la calefacción y se deja un par de horas la reacción solo agitando (no hay precipitado sólido en el fondo pero se ve la disolución blanquecina).
- D.** Se detiene la agitación y se deja la disolución toda la noche en reposo.
- E.** Por la mañana ha aparecido un precipitado blanco muy abundante. Se filtra y recrystaliza el precipitado en una disolución 2:1 cloroformo: isopropanol.
- F.** La recrystalización consiste en disolver el precipitado en caliente de forma que se obtiene una disolución saturada a altas temperaturas, luego se filtra la disolución para eliminar impurezas insolubles y se mete la disolución en la nevera para que al descender la temperatura disminuya la solubilidad y precipite solo el producto menos soluble que es el DGEBP en este caso, los materiales de partida DPH o EPI que pudieran quedar como impurezas sin reaccionar, son solubles en cloroformo e isopropanol respectivamente por lo que no precipitan incluso al bajar la temperatura.

Para comprobar que la síntesis había sido adecuada se caracterizó el polvo obtenido mediante las técnicas de DRX y H-RMN (figuras 14 y 15) y se comprobó que coincidían con las reportadas en la bibliografía [Shaoping 2007; Galina 2007; Lu 2001; Hefner 1993].

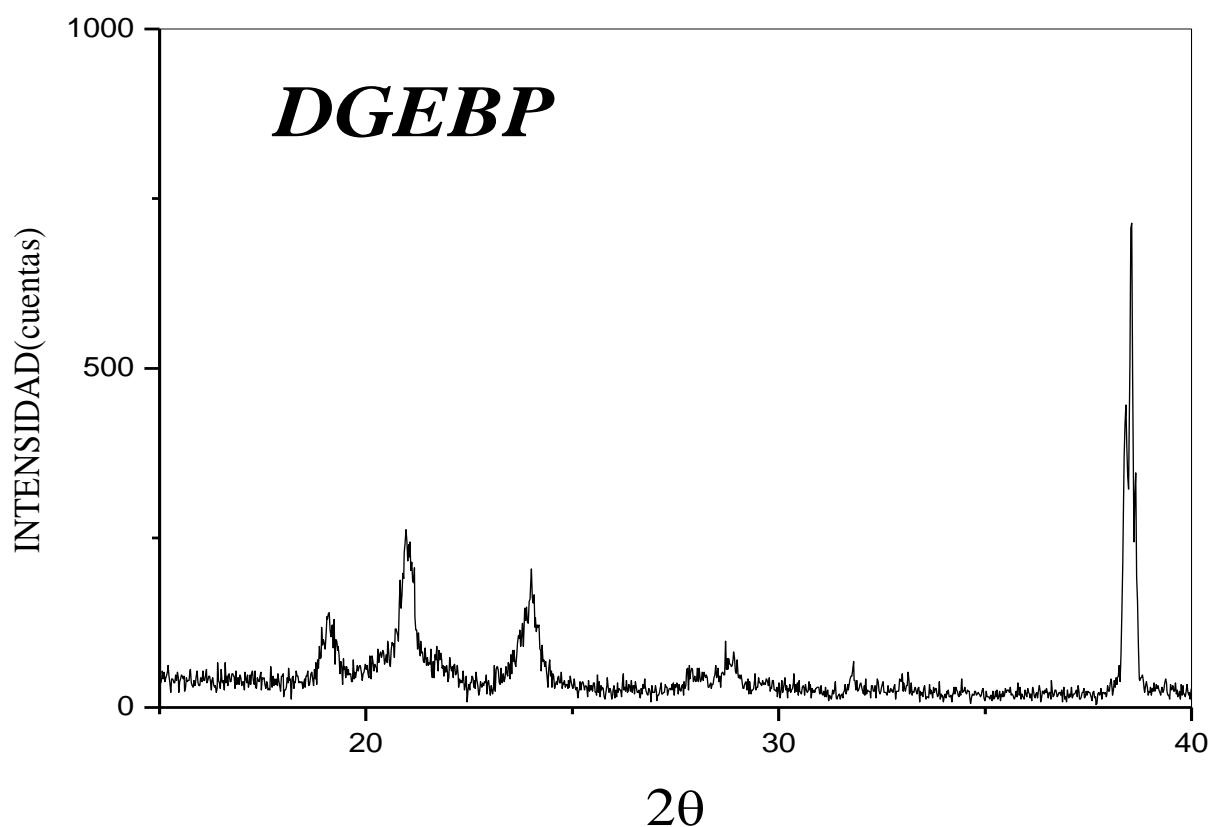


Figura: 14 Diagrama DRX (DGEBP)

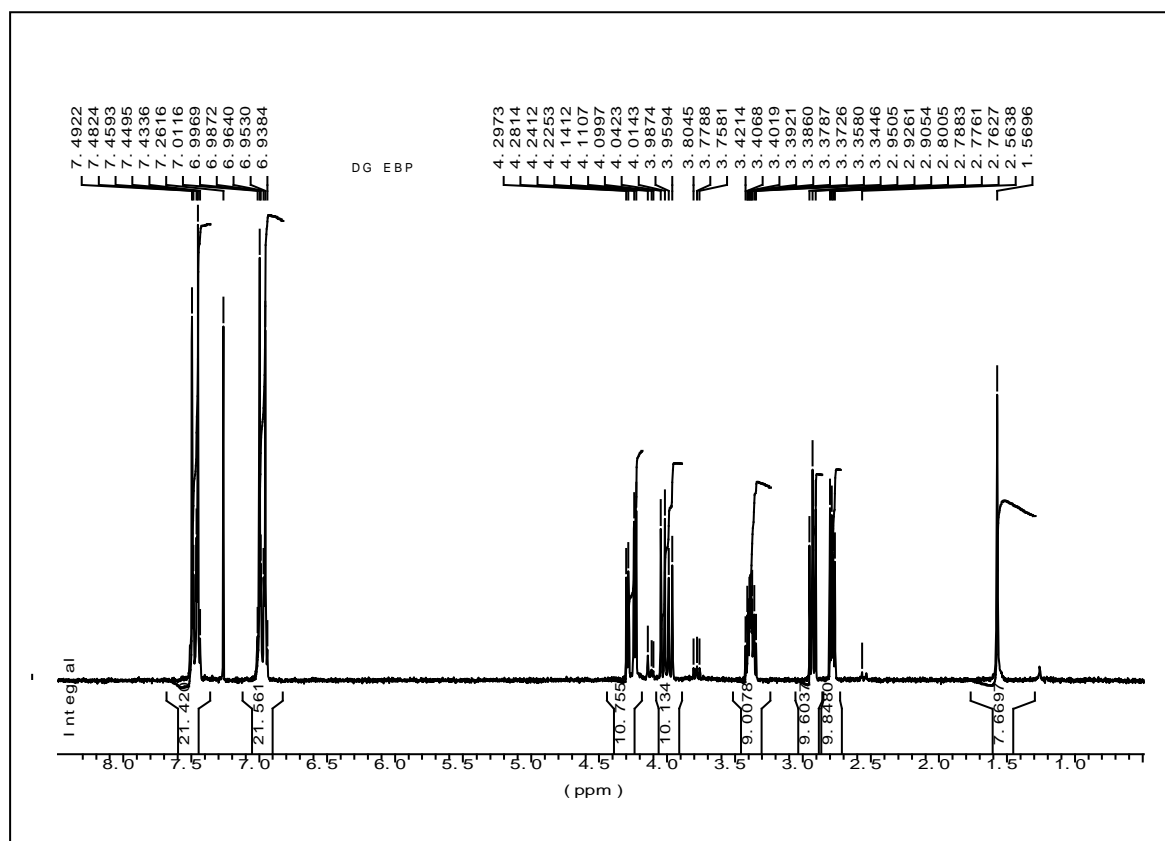


Figura: 15 Espectro de RMN-H para el DGEBP

2.1.2 Disolución del DGEBP (LCE) en DGEBA

En un recipiente metálico (que transmite mejor la temperatura) se pesa la cantidad deseada de DGEBA (40 gr aproximadamente para 4 probetas de tenacidad) y se pone sobre una placa agitadora a 150°C (T° de fusión del DGEBP).

Se calcula, en función del DGEBA pesado, la cantidad de cristal líquido (LCE) necesaria para obtener el porcentaje en peso requerido. Cuando se estima que el DGEBA ha alcanzado la temperatura (se ve que al añadir el cristal líquido se disuelve inmediatamente) se empieza a añadir el cristal líquido poco a poco a la vez que se agita. Cuando obtenemos disolución homogénea (a simple vista) se pasa al recipiente en el que se va a almacenar y se deja en la estufa para que no se produzca separación de fases (precipitado). Se deja enfriar el recipiente metálico y se limpia con acetona.

2.2 TÉCNICAS EMPLEADAS

2.2.1 Difracción de rayos (DRX)

Los rayos-X son una forma de **radiación electromagnética** de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos.

Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X (tal y como se muestra en la figura 16), que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la **Ley de Bragg** que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

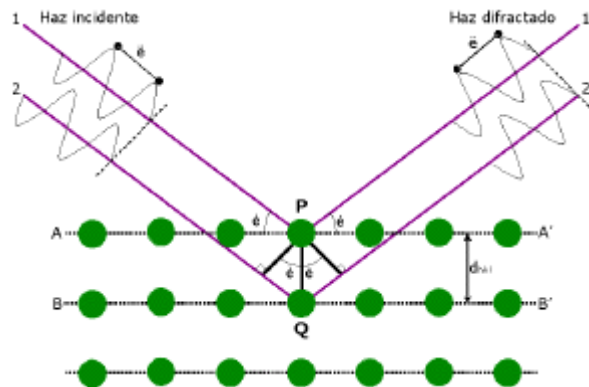


Figura: 16 Fenómeno de difracción de rayos-X

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad

Para la aplicación de esta técnica se utiliza un “Equipo de difracción de rayos (DRX)”.

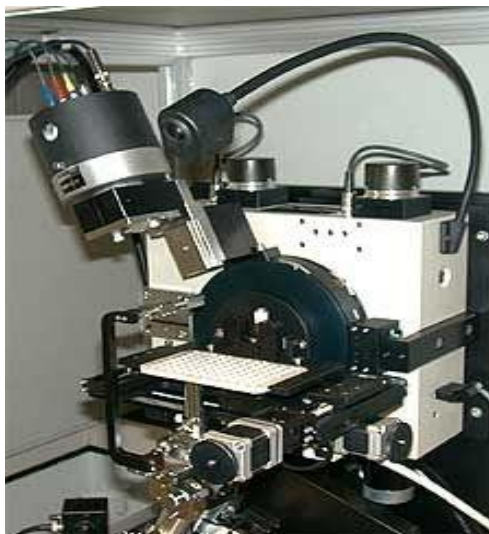


Figura: 17 Equipo difracción de rayos (DRX)

La varilla rígida, bifenilo, genera una estructura ordenada al entrecruzarse en la reacción de curado, similar en las distintas probetas estudiadas en éste proyecto.

Esta técnica DRX es de aplicación en:

- Química Inorgánica, Cristalografía, Física del Estado Sólido, Física Aplicada, Mineralogía, Química Analítica, Química Orgánica, Farmacología, etc.
- Ciencia de Materiales: cerámicos, materiales de la construcción, catálisis, etc...
- Ciencias Ambientales: residuos sólidos cristalinos, polvos en suspensión, etc.
- Arqueología: análisis de fases de muestras.

Las **muestras** deben ser:

- Polvo fino policristalino.
- Material policristalino compacto soportado (láminas delgadas).
- Material policristalino con forma irregular.

2.2.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón (H-RMN).

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear o RMN, como generalmente se denomina, es la misma que una técnica médica que todos conocemos Imágenes por Resonancia Magnética (IRM). El nombre fue cambiado para su uso en medicina, porque la palabra *nuclear* podría asustar a algunas personas.



Figura: 18 Equipo de resonancia magnética nuclear (RMN)

Para obtener su información, tanto la RMN como las IRM emplean ondas de radio inofensivas, no los rayos gamma. De hecho en el espectro electromagnético, las ondas de radio se encuentran en el otro extremo de los rayos gamma.

A continuación se puede observar el espectro electromagnético:

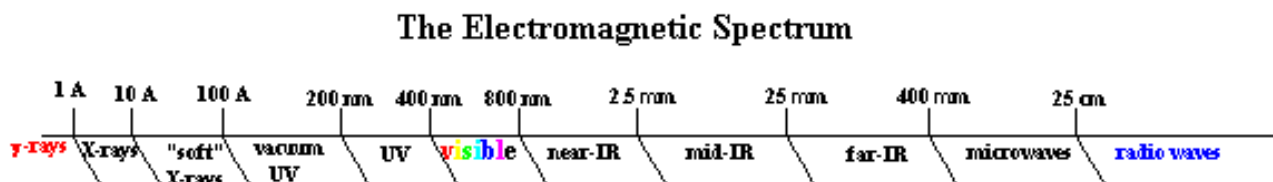


Figura: 19 Espectro electromagnético

La RMN es una técnica de caracterización en la cual una muestra es colocada en un campo magnético y bombardeada con ondas de radio. Estas ondas de radio animan a los núcleos de la molécula a cantarnos una canción que sólo puede ser recibida en un receptor de radio especial. Pero al igual que la ópera, los núcleos cantan en un lenguaje que no podemos entender, por lo tanto necesitamos un decodificador. Este decodificador se llama algoritmo de la Transformada de Fourier. Se trata de una compleja ecuación que traduce el lenguaje de los núcleos en algo que sí podamos comprender. Si usted es curioso, aquí está el algoritmo.

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i(2\pi)\nu t} dt \quad \text{and} \quad f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi F(\nu) e^{i(2\pi)\nu t} d\nu$$

Expresión: 4 Algoritmo de la Transformada de Fourier

Luego la canción de los núcleos es analizada para determinar muchas cosas distintas de la molécula y su entorno, como por ejemplo, la estructura de la molécula en nuestro caso.

2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning Electronic Microscopy)

SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido -SEM- es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

Podemos distinguir las distintas partes de Un Microscopio Electrónico de Barrido:

- **La parte principal** de un microscopio electrónico de barrido es la denominada **columna de electrones** la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
 - Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
 - Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
 - Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
 - Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.
-
- **Diversos sistemas**, que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc.
 - **Detector de electrones secundarios**: Son los electrones arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente. Con esta señal obtenemos en un monitor una imagen de la muestra, muy parecida a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco de esta señal.
 - **Detector de rayos X**: Captura la señal anterior, con la que obtenemos un espectro de elementos, es decir un análisis químico elemental de la muestra.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X, espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.



Figura: 20 y 21 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.

Entre las áreas de aplicación de esta técnica, se pueden mencionar:

- Estudio de materiales: Caracterización microestructural de materiales. Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales. Composición de superficies y tamaño de grano. Valoración del deterioro de

materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos. Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, etc.

- Geología: Investigaciones geomineras, cristalográficas, mineralógicas y petrológicas. Estudio morfológico y estructural de las muestras.
- Metalurgia: Control de calidad y estudio de fatiga de materiales, características texturales. Análisis de fractura (fractomecánica) en materiales.
- Odontología: En este campo son muchas las aplicaciones de las caracterizaciones morfológicas que se pueden realizar con el microscopio electrónico de barrido.
- Paleontología y Arqueología: Caracterización de aspectos morfológicos.
- Control de Calidad: En este campo, el microscopio electrónico de barrido es de gran utilidad para el seguimiento morfológico de procesos y su aplicación en el control de calidad de productos de uso y consumo, tales como los producidos en la industria de fibras y la de curtidos.
- Peritajes: Estudios de muestras de cualquiera de las áreas antes mencionadas.
- Medicina Forense: Análisis morfológico de pruebas.
- Botánica, Biomedicina y Medicina: Estudio morfológico.
- Estudio químico y estructural de obras de arte, alteración de monumentos, control de calidad, identificación de pigmentos (restauración, autenticación).
- Peritaciones Caligráficas: Estudio de trazos.
- Electrónica: Control y calidad de partes electrónicas.

2.3 PREPARACIÓN DE PROBETAS.

2.3.1 Tenacidad a fractura

2.3.1.1 Código y Probetas a estudiar

Los sistemas materiales utilizados resultan de la reacción del DGEBA (diglicidiléter de bisfenol A) y una amina terciaria, *bencil dimetil amina* (BDMA), modificados con DGEBP (diglicidiléter de Bifenilo) en distintas proporciones resumidas en la siguiente tabla:

Código	Resina	Endurecedor	Modificador
DGEBA/BP (0%)	DGEBA	BDMA	DGEBP
DGEBA/BP (0,5%)	DGEBA	BDMA	DGEBP
DGEBA/BP (2,5%)	DGEBA	BDMA	DGEBP
DGEBA/BP (5%)	DGEBA	BDMA	DGEBP

Tabla 1 Código de las muestras y composición.

2.3.1.2 Molde utilizado para probetas de tenacidad

Las medidas de tenacidad en tres puntos requieren de probetas con geometría rectangular, caras perfectamente paralelas y pulidas a espejo por lo que necesitamos moldes bien rectificados y con superficies pulidas que no se deformen a las temperaturas de curado. El molde utilizado de aceropulido se puede esquematizar en la siguiente figura (Figura 22):

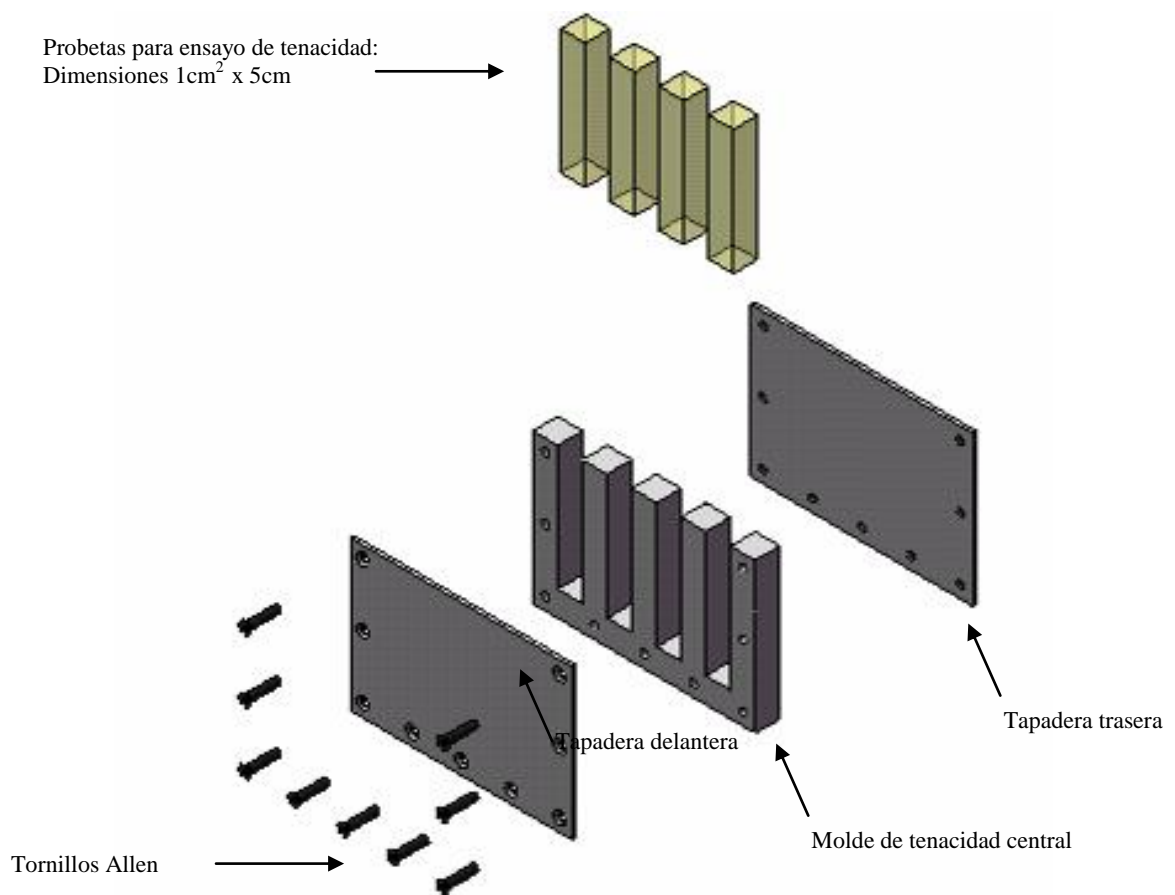


Figura: 22 Molde utilizado: Obtención de probetas en tenacidad a fractura

2.3.1.3 Proceso de obtención de muestras

Uno de los problemas a evitar en la elaboración de las probetas es la formación de burbujas en dichas probetas en la fase de curado y postcurado del compuesto. La existencia de burbujas en el material hace que los resultados de los ensayos de tenacidad puedan verse alterados de manera considerable, ya que las burbujas funcionan como concentradores de tensión, y pueden provocar que la fractura se origine directamente sobre ellas, o que la fractura, previamente provocada, se propague en una dirección tal que encuentre a la burbuja (menos esfuerzo), en vez de seguir en la dirección que debería si dicha burbuja de aire no existiese.

Por ello es de vital importancia desgasificar las muestras antes de incorporar el agente endurecedor, después de haber sido mezclado y también antes de ser introducidas en el molde. Hay que tener en cuenta que siempre que se agita se está introduciendo aire. En el caso de un fluido de poca viscosidad la eliminación de gases es más sencilla, pero nuestro compuesto presenta una viscosidad bastante mayor que dificulta que el aire contenido en él pueda salir.

Una de las formas que ayuda a desgasificar es el aumento de temperatura, que hace que el compuesto se muestre más fluido (haya disminuido su viscosidad), y por tanto el movimiento de gases está menos dificultado.

El problema está en que una vez mezclada la resina y su componente endurecedor, la reacción empieza a llevarse a cabo de una manera muy lenta, pero un aumento de temperatura haría que la reacción transcurriera más rápidamente. Por tanto, se decide desgasificar de la siguiente forma:

- Se desgasifica, antes de añadir la amina, a unos 60° C y con ayuda de la bomba de vacío. Esta es la etapa en la que también se elimina todo el disolvente (unas tres horas).
- Más tarde, con ayuda de una bomba de vacío a temperatura ambiente, se realiza la desgasificación durante un par de minutos directamente sobre el matraz en que se ha realizado la combinación de los componentes.
- Posteriormente, una vez vertido el material compuesto en el molde, se hace vacío unos 10 minutos más.

El último paso es el que más complicaciones presenta debido a la geometría del molde. El molde consta de 4 agujeros rectangulares de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de base y 5 cm de altura. Se opta por no rellenar los 5 cm de altura del molde con el material, ya que al proceder a la desgasificación se forman burbujas que, si bien estuvieran los agujeros completamente llenos, podrían producir derrames del compuesto fuera del molde. Un punto a destacar, también debido a la geometría del molde, es la poca superficie libre de material expuesta a vacío que dificulta mucho la eliminación de gases.

En la medida de lo posible se deben minimizar los errores en la obtención de la dimensiones de las probetas. Uno de los errores más comunes es que se derrame material en el interior de la quesera de vacío si no estamos pendiente del proceso. Esto conlleva a que las dimensiones en las probetas no sean válidas y tengamos que repetir el proceso.

El molde, de acero, sólo permite la visión de las probetas desde la parte superior por lo que, muchas veces, una vez realizado el tratamiento de desgasificación todavía existen burbujas dentro del material. Además, como el material a temperatura ambiente es bastante viscoso, resulta un impedimento mayor a la eliminación del aire, sobre todo de aquel contenido en las burbujas que se han formado en la parte inferior del molde. Una vez eliminado el vacío y expuesto al aire, muchas de las burbujas que tuviera podrían desaparecer, haciéndonos pensar que el material está más o menos bien desgasificado. Pero hay que tener cuidado, ya que en el proceso de curado y postcurado la temperatura aumenta facilitándose la difusión pudiéndose formar de nuevo burbujas de aire. Una vez el material cura y se endurece, las burbujas que quedan atrapadas en el material ya no se pueden eliminar, y funcionarían como concentradores de tensión en el caso de aplicación de esfuerzos.

En algunos casos se obtenían probetas con burbujas, observándose que la mayoría de las burbujas que presentan se encuentran en los exteriores de las probetas. Esto hace pensar que las burbujas se originan cerca de las paredes del molde. Por ello, se decide precalentar el molde un poco antes de verter el compuesto en él con la intención de fluidificar el material favoreciendo el tránsito del aire al exterior cuando se aplique el vacío. No se calienta mucho (unos 40-50 °C) con el fin de evitar que el proceso de curado se desarrolle mucho antes en el exterior de las probetas que en el interior. Con esta idea se observa que el proceso de desgasificación es mayor y se obtienen probetas con mucha mejor calidad, casi sin burbujas.

2.3.1.4 Modificación de probetas: normativa D5045 – 99. Equipo Utilizado.

En éste apartado debemos recordar que los datos obtenidos en éste proyecto “no se encuentran ceñidos a la norma”. Puesto que para éste ensayo de tenacidad disponemos de probetas de dimensiones 1cm x 1cm x 5cm, obtenidas del molde disponible en ese momento en el laboratorio. La velocidad del cabezal de la máquina para éste ensayo ha sido de 0,15mm/min.

Para llevar a cabo el ensayo de tenacidad, se ha de preparar previamente la probeta, de modo que se debe realizar una entalla acabada en punta de flecha, y una grieta de propagación:

1. **La entalla** se realizo en la fresadora, con un disco de fresa de 1,5 mm de espesor y “afilado a 45°C”.
2. **La grieta de propagación** se produjo mediante una prensa diseñada para ésta aplicación.

El resultado se puede apreciar en las fotos siguientes:

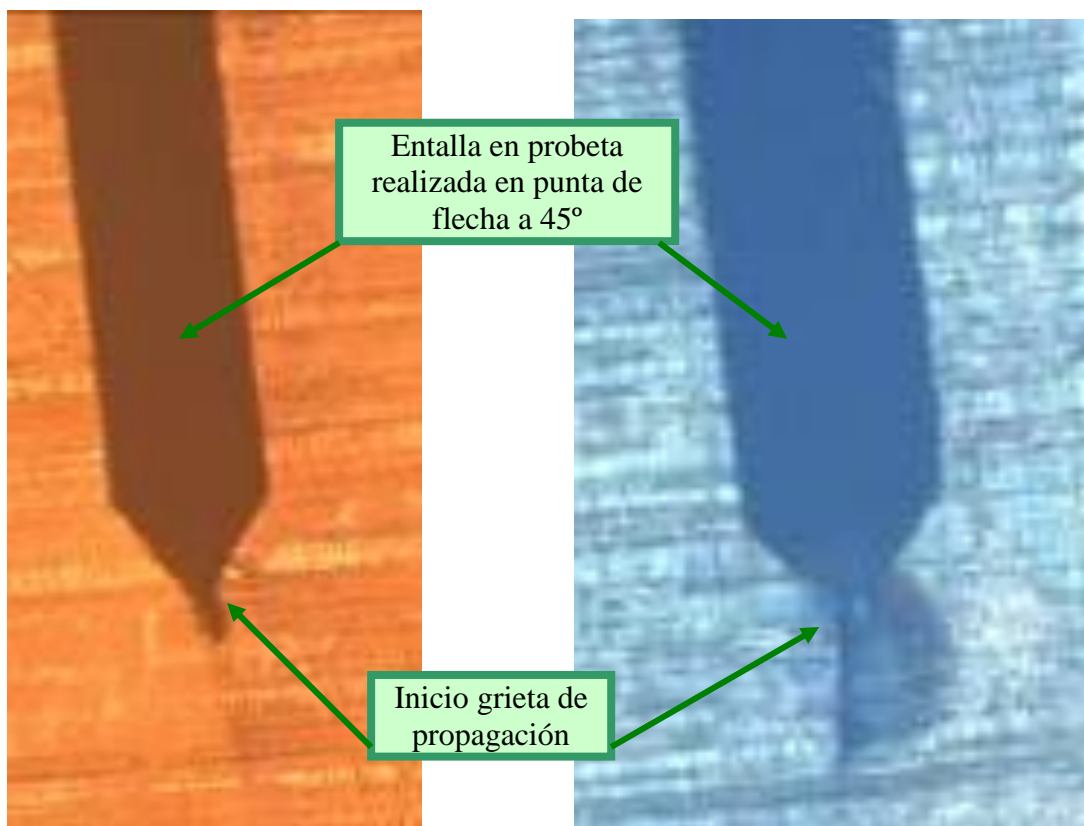


Figura : 23 Grieta realizada incorrectamente

Figura: 24 Grieta realizada correctamente

El utensilio con el que se realiza la grieta de propagación, es de “fabricación casera”; Fue construido previamente para poder hacer ensayos de tenacidad, en este tipo de probetas, en otros proyectos, en la Universidad Carlos III de Madrid. Aprovechando una prensa existente para otros fines, se fabrico un útil que pudiera ser acoplado a la prensa, y que fuera capaz de portar la cuchilla, que en último término es la que produce la grieta.

Se muestran seguidamente fotos de la prensa convencional, útil donde se sujeta la cuchilla y cuchilla de afeitar, utilizados, para la obtención de la grieta de propagación. El útil está diseñado de forma que se puede amarrar la cuchilla a él mediante sólo tres tornillos allen, para una fácil y rápida sustitución.

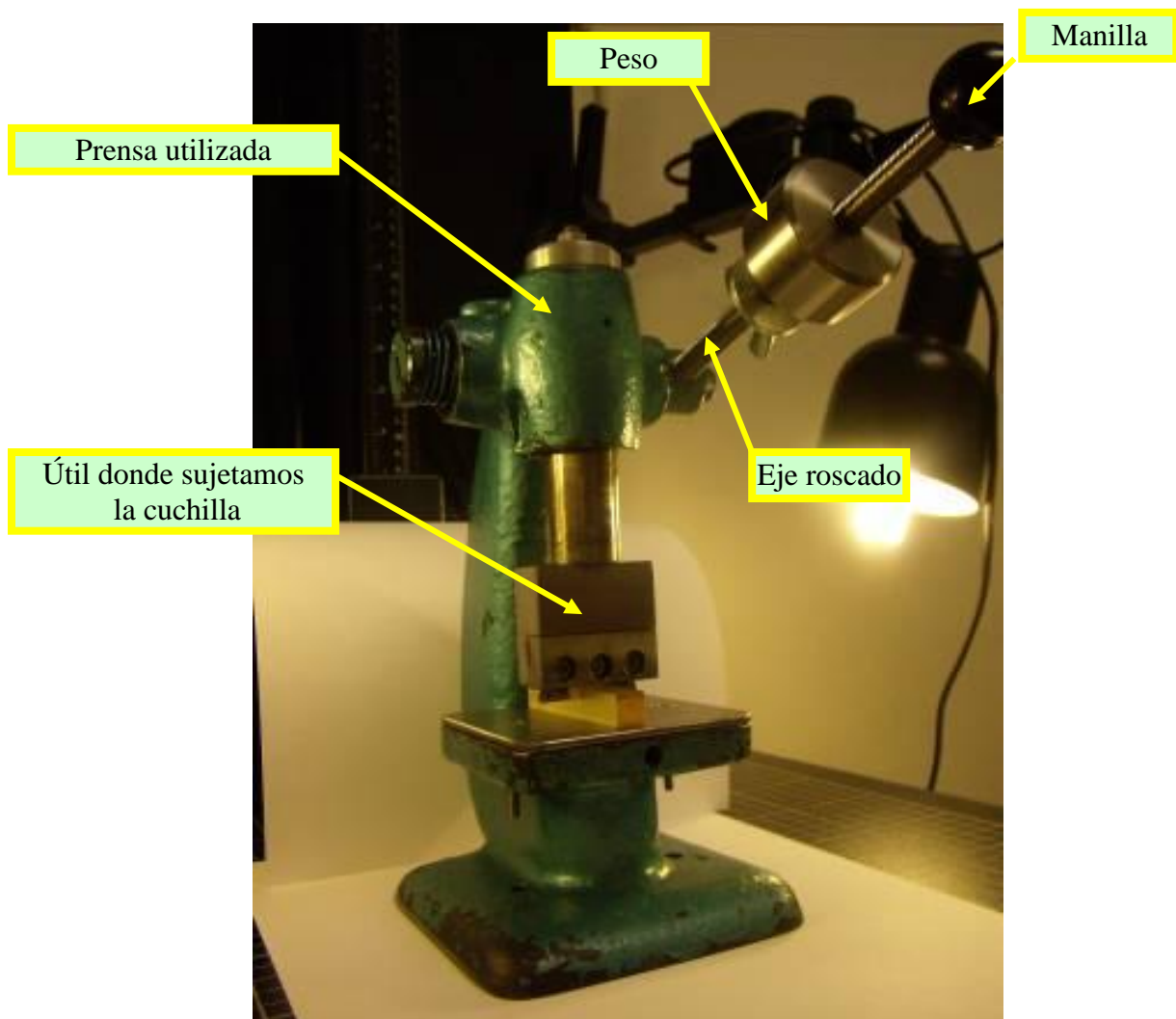


Figura: 25 Prensa y útil utilizados para iniciar grieta de propagación

Uno de los problemas que existieron al realizar la grieta de propagación “mediante sólo un tapping” de lo contrario se producen dos grietas de propagación, fue que el filo de la cuchilla de afeitar se mellaba y doblaba en la segunda penetración en el material epoxi. Para solucionar esto lo que se hizo fue hacer coincidir las entallas de las siguientes probetas a lo largo de aquellas zonas de la cuchilla que no se encontraba mellada, y en última instancia sustituir la cuchilla.

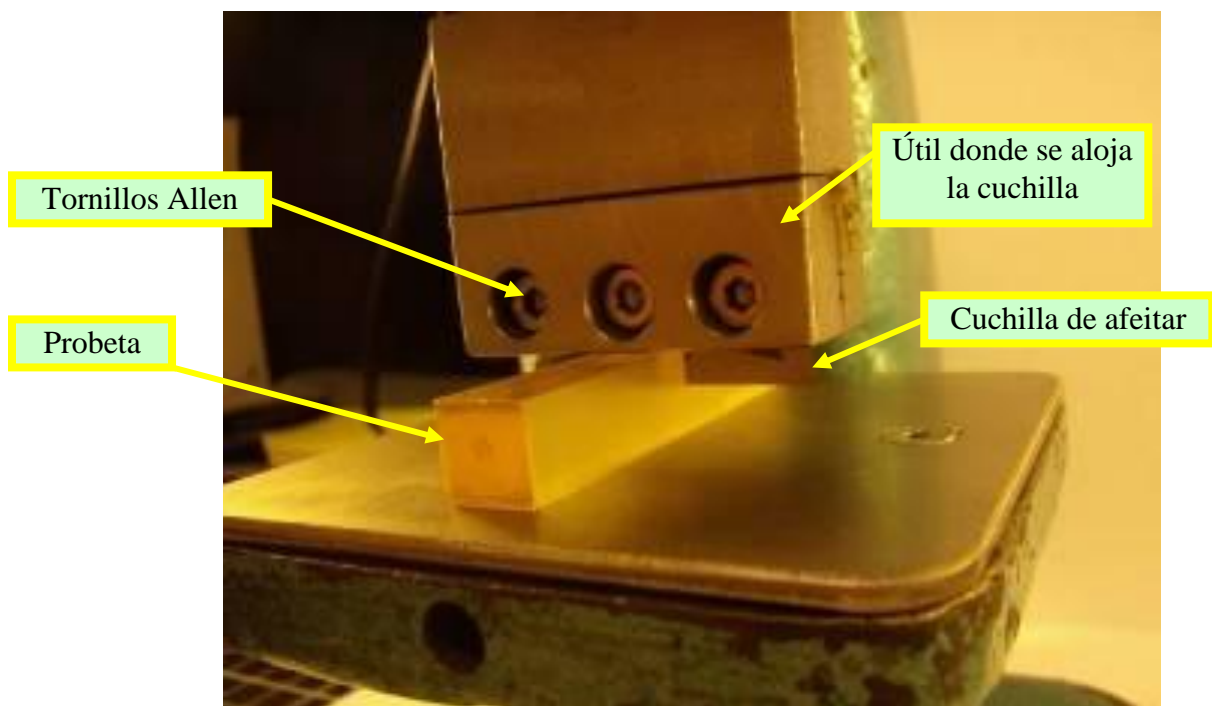


Figura: 26 Detalle útil utilizado: Sujeción de cuchilla en grieta de propagación

Siguiendo éste procedimiento nos aseguramos que las grietas de propagación realizadas en todas las probetas tengan la misma profundidad, estandarizando la operación.

Para ello es necesario ejercer siempre la misma fuerza en todas las probetas. Para este objetivo se pensó en “un peso” en la misma palanca de accionamiento de la prensa convencional. Para sujetar éste peso a la palanca de accionamiento tiene una palometa que hace de freno.

La penetración de la cuchilla de afeitar en la probeta se regula mediante un posicionador, éste se encuentra en la zona superior del cabezal vista de planta de la prensa, con el que podremos regular la profundidad de la grieta de propagación.

Para la estandarización del proceso de propagación de la grieta, es necesario por tanto realizar dos ajustes en la prensa convencional:

1. Ajuste para conseguir la misma profundidad de penetración de la cuchilla en todas las probetas.
2. Ajuste para ejercer la misma fuerza en todas ellas mediante el peso diseñado para tal efecto.

Puesto que es una prensa convencional y éstos ajustes se deben hacer a ojo, es recomendable la utilización de probetas defectuosas del mismo material que se tengan guardadas para realizar las primeras pruebas y ajustes. En este proyecto en particular, llegados a éste punto se rompieron tres probetas de material puro DGEBA hasta que se consiguió la profundidad de la grieta deseada.

2.3.1.5 Cálculo de parámetros necesarios

A continuación, en la tabla se relacionan los datos numéricos utilizados durante el ensayo de tenacidad a fractura. Y se muestra una de las probetas utilizadas antes de partirla.

		Unidades (mm)
Longitud de la probeta	L	$50 \pm 0,5$
Altura de la probeta	W	$10 \pm 0,2$
Espesor de la probeta	B	$10 \pm 0,2$
Profundidad de la entalla	a	$4 \pm 0,34$
Diámetro de los rodillos	D	6
Distancia entre apoyos	S	$40 \pm 0,5$

Tabla 2: Dimensiones de las probetas usadas en el ensayo de tenacidad a fractura

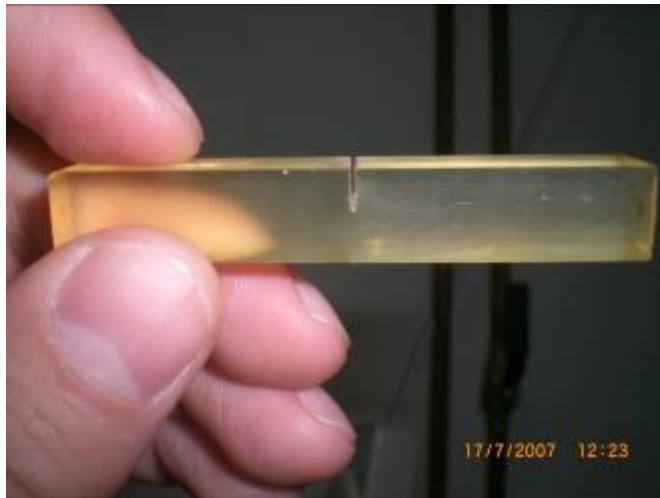


Figura: 27 *Probeta mecanizada: Ensayo tenacidad a fractura*

Nota: A continuación se explican las dimensiones de las probetas que resultarían si nos hubiéramos ceñido a la norma. Como dato base se utiliza la longitud $S = 3$ cm, que será la distancia entre apoyos. Para ello se realizan las probetas con una longitud de 4 cm, de forma que exista un exceso de 0.5 cm a cada lado de los apoyos, de tal forma que cuando se coloque la probeta sobre éstos, se mantenga estable. Las demás dimensiones vienen dadas por relaciones geométricas según la norma D5045-99 (en base a $S = 4$ cm) que se pueden ver representadas a continuación.

	Distancia (mm)
Longitud sobre apoyos	$30 \pm 0,5$
Longitud	$40 \pm 0,5$
Ancho	$3,75 \pm 0,3$
Alto	$7,5 \pm 0,3$
Profundidad entalla	$3,5 \pm 0,1$
Diámetro de los rodillos	6

Tabla 3: *Dimensiones de probetas: Ensayo de tenacidad de fractura norma D5045 – 99*

A continuación se puede observar el esquema del ensayo normalizado de tenacidad a fractura realizado mediante el ensayo de tres puntos.

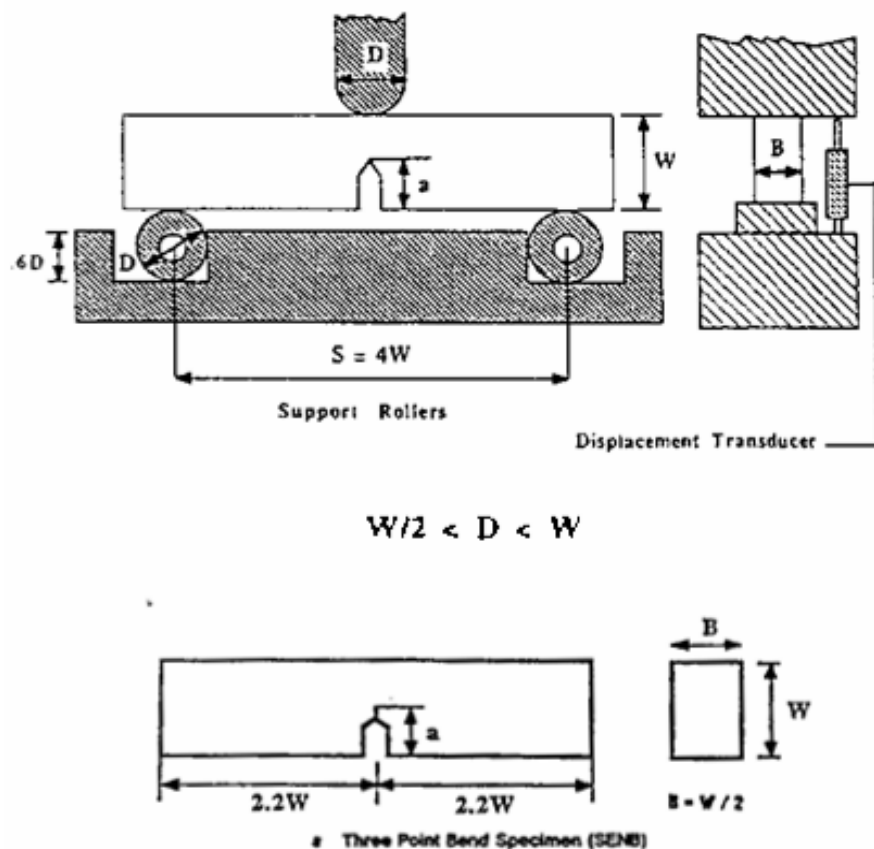


Figura: 28 Esquema gráfico ensayo de tenacidad a fractura: Ensayo de tres puntos

2.3.2 Absorción de agua. Ensayo de Gravimetría

Uno de los objetivos del presente trabajo es estudiar y monitorizar el envejecimiento hidrotérmico del sistema epoxi DGEBA+DGEBP con el agente endurecedor BDMA. En primer lugar se medirá la absorción de agua en función del tiempo y de la temperatura del agua, constante a 30°C, para diferentes muestras conteniendo distintas proporciones de DGEBP (0%, 0.5%, 2.5% y 5%). Se analizarán las curvas de absorción para determinar la influencia de los procesos de difusión y de hinchamiento de las probetas.

2.3.2.1 Codigos y probetas a estudiar

El ensayo de gravimetría es un ensayo no destructivo que mide de la ganancia de peso de la muestra a temperatura constante (30°C) en función del tiempo.

Se estudian en este proyecto cuatro probetas distintas en el ensayo de gravimetría, constituidas por un material compuesto DGEBA + DGEBP al 0%, 0.5%, 2.5% y 5%. Como agente entrecruzante se ha utilizado la amina terciaria BDMA.

***Nota:** Para el ensayo de gravimetría se excluyo la probeta de BP (5%)*

En la tabla, se muestran los distintos códigos que se han utilizado para identificar las muestras.

Código	Resina	Endurecedor	Modificador
BP (0%)	DGEBA	BDMA	DGEBP
BP (0,5%)	DGEBA	BDMA	DGEBP
BP (2,5%)	DGEBA	BDMA	DGEBP
BP (5%)	DGEBA	BDMA	DGEBP

Tabla 4: Nomenclatura de las muestras para gravimetría y tenacidad a fractura

2.3.2.2 Molde Utilizado

El molde utilizado para la obtención de las muestras utilizadas en el ensayo de gravimetría está compuesto por tornillos y tuercas que fijan el conjunto, dos marcos de acero sobre los que se harán presión para cerrar el molde, dos vidrios, dos juntas de silicona que protegen los vidrios de rotura al aplicar presión sobre ellos y una junta de teflón cuyas dimensiones son 160mm x 70mm x 1mm donde se aloja la muestra de termoestable que obtenemos después del proceso de curado de la resina epoxi.

A continuación se puede observar distintas imágenes del molde. La primera se trata del molde montado, y la segunda, el despiece del molde con cada una de las partes que lo forman:

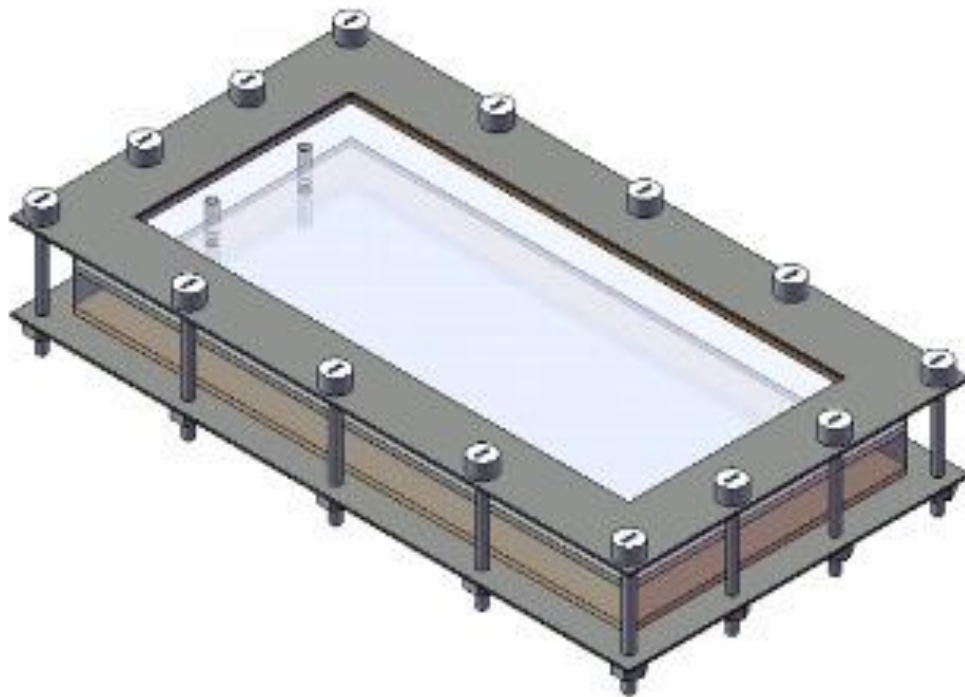


Figura: 29 Molde utilizado para la obtención de probetas en gravimetría

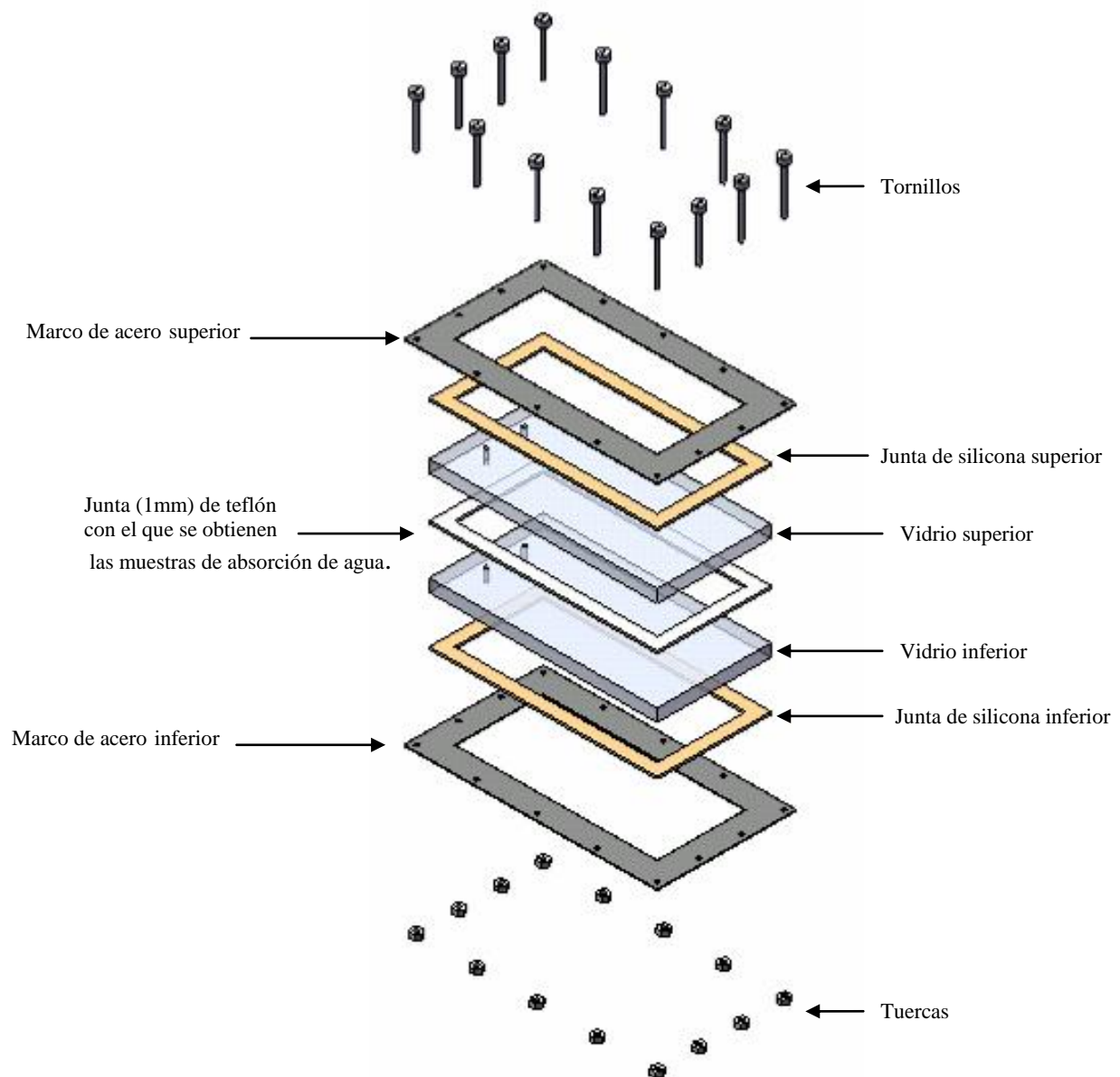


Figura: 30 Despiece del molde: Gravimetría

2.3.2.3 Proceso de obtención de lámina de termoestable

A continuación se enumerarán los distintos pasos a seguir desde la preparación previa del molde, hasta la obtención de la lamina tras el curado de la resina:

1 . Limpieza y frekotado del molde.

- a. Limpiar y frekotar concienzudamente las superficies del molde de absorción de agua que van a estar en contacto con la resina epoxi (los cristales y la junta de teflón son los elementos más críticos) antes de inyectar el compuesto del DGEBA/DGEBP/ BDMA en su interior.
- b. Un aspecto crítico existente en el molde de absorción de agua es el acabado en su fabricación de las superficies de los cristales. Los acabados deben ser homogéneos y lo más perfectos posibles, ya que su estado, nos va a facilitar o no, el frekotado de las superficies y el posterior desmoldeo. Es muy probable que si existen picotazos en las superficies de los cristales, la resina epoxi se aloje en esas cavidades con mayor facilidad, obteniendo una lámina irregular de espesor distinto a 1mm. Para que nuestro estudio sea lo más riguroso y fiable posible es necesario que las probetas entre sí mismas sean lo más regulares, homogéneas, similares y perfectas posibles tanto en estructura interna como en dimensiones.
- c. Es muy importante por lo tanto no utilizar elementos punzantes sobre las superficies de los cristales, para retirar los restos de resina epoxi que pudieran encontrarse. Esto supone dañarlos y contribuiría a que se adhiriese con mayor facilidad el termoestable. Teniendo después dificultades en el desmoldeo de la lámina obtenida.
- d. El proceso de frekotado consiste en impregnar e inundar con un desmoldeante comercial (FREKOTE®) las superficies de los cristales que van a estar en contacto con la resina epoxi. Esta operación se realiza en la campana extractora ya que huele muy mal y es muy volátil a temperatura ambiente. Posteriormente se introducen en el horno los dos cristales a 100°C durante 50 minutos para que

curen. El objetivo de la operación de frekotado (se repetirá al menos dos veces) es formar varias capas de desmoldeante sobre las superficies de los cristales para facilitar posteriormente el desmoldeo de la lámina de termoestable.

- e. Una de las aplicaciones interesantes de las resinas epoxi y por tanto de los materiales termoeestables es su gran capacidad de adhesión a las superficies una vez curadas. Esta propiedad nos va a dificultar la obtención de las muestras, puesto que, si se realiza mal o insuficientemente el frekotado de los elementos del molde, pueden quedarse adheridas y unidas las superficies de los cristales y la muestra, y al tirar de ella para su desmoldeo, partirse la lámina de 1mm de espesor del termoeestable (rígido y duro) que se obtiene.

2 . Inyección de la resina epoxi en el molde.

- a. Es de suma importancia evitar las burbujas de aire en las probetas, para ello se debe desgasificar el material epoxídico, en la medida de lo posible, antes y después de su inyección en el molde. Como posible consecuencia de la existencia de burbujas de aire en la material epoxídico, es el aumento de la absorción de agua, ya que pequeñas cantidades de ésta podrían alojarse en el interior de los huecos de las burbujas de aire lo que desvirtuaría los resultados de gravimetría.
- b. Antes de mezclar el endurecedor con la resina epoxi se introduce el material en una quesera de vacío a una temperatura de 50°C y durante 45 minutos, de esta manera favorecemos la salida de las burbujas de aire, puesto que la resina epoxi se vuelve más fluida con el aumento de la temperatura.
- c. Se recomienda utilizar un vaso de cristal para mezclar nuestro sistema epoxídico en estudio con “sumo cuidado” y “sin batirlo” antes de introducirlo en la jeringuilla. Se debe realizar con “sumo cuidado” pues el objetivo es “minimizar la cantidad de burbujas de aire” que se pueden introducir en la matriz epoxídica durante esta operación. El uso de algún otro recipiente de otro material distinto al cristal para llevar a cabo la mezcla no es eficaz. Esto supone un desperdicio

innecesario de resina ya que se queda adherida a las superficies de las paredes del recipiente, con el consecuente peligro de no poder rellenar el molde de absorción de agua en su totalidad.

- d. El proceso de inyectado del material compuesto en el molde debe ser rápido, preciso y continuado, evitando la entrada de aire en el interior de la jeringuilla y por lo tanto en el molde de absorción de agua. Si el proceso es discontinuo cabe la posibilidad de que introduzcamos de manera involuntaria demasiadas burbujas de aire, haciendo que la lámina obtenida para las muestras de absorción de agua sea inservible.
- e. Debe colocarse el molde para la obtención de las probetas de absorción de agua, en posición vertical. De esta forma siguen desplazándose las burbujas de aire desde el interior de la matriz epoxídica hacia la superficie, mientras se produce la transformación de resina epoxi a termoestable que es lo que nos interesa.
- f. Ayudándonos de una barra de material elastómero, para no dañar los cristales, golpeamos fuertemente sobre ellos. Se comprueba que las burbujas de aire alojadas en el interior de la matriz epoxídica suben con mayor rapidez y facilidad a la superficie.

3. Curado de la resina epoxi

- a. Una vez realizada la mezcla del DGEBP embebido en la matriz epoxídica del DGEBA, añadido el endurecedor BDMA inyectado en el molde, se somete al material al proceso de curado para generar la red tridimensional propia de los materiales termoestables. Para ello se introduce el molde de absorción de agua dentro del horno a una temperatura de 60°C durante 10 horas. De esta manera favorecemos que el proceso de curado del material sea lento, dándole tiempo a ordenarse su estructura interna.

4 . Desmoldeo de la lámina de termoestable

- a. Se debe desmoldear la lámina de termoestable de 1mm de espesor, con sumo cuidado ya que es dura, rígida, frágil y de muy pequeño espesor. Éste paso es crítico ya que podríamos romperla con cualquier movimiento brusco. Normalmente con el molde facilitado por el laboratorio se tiene muestra suficiente para obtener las probetas aunque se rompa algo la lámina de termoestable al extraerla del molde.

5 . Postcurado del termoestable

- a. Se vuelve a introducir la lámina de termoestable obtenida en el horno a una temperatura de 120°C durante una hora.

2.3.2.4 Proceso obtención de probetas: absorción de agua

Una vez que hemos obtenido la lámina de termoestable es necesario obtener las probetas con las muestras de termoestable que se quieren estudiar, para ello se realizaron los siguientes pasos:

1. Corte de la lámina obtenida de termoestable para la obtención de probetas

- a. La lámina de termoestable obtenida la cortaremos en pequeñas probetas rectangulares con ayuda de la cortadora Struers Minutom y un disco de diamante, con una velocidad de giro de 300rpm, cuyas dimensiones serán 25mm x 10mm x 1mm (*Dimensiones de la probeta según norma D 570 -98 debería ser 76,2mm (ancho) X 25,4 mm (largo) X “0,13mm o mayores”*). Ésta contiene un disco de corte con filo de diamante de 0.5mm de espesor que nos permite optimizar el material de la muestra, pues el surco producido en la operación de corte es muy

fino, pudiendo de este modo, conservar gran parte de la lámina de termoestable para probetas futuras.

- b. Para la realización de la prueba de gravimetría se prepararon 3 muestras por cada material evaluado.

2. Condicionamiento o preparación física de las probetas

- a. El condicionamiento o preparación física de las muestras se realizó en el horno, donde se mantuvieron durante una hora a una temperatura de 107°C.
- b. Posteriormente se retiraron del horno y se colocaron en una desecadora para realizar el enfriamiento de las mismas.
- c. Una vez retiradas de la desecadora se realizó la medición del peso de cada una de las probetas en una balanza que tiene una legibilidad de 0,1mg.

3. Limpieza de las probetas antes de sumergirlas.

- a. Antes de sumergir las probetas en el agua destilada, es necesario limpiarlas levemente con acetona para retirar el polvillo que se ha depositado en ellas, durante la operación de corte de la lámina de termoestable.

4. Sumergir las probetas

- a. Se procede a sumergir las probetas en un recipiente de plástico con agua destilada y se cierra con un tapón. El recipiente de plástico es cubierto hasta la mitad en una piscina con agua del grifo, que se encuentra a una temperatura de 30°C a modo baño maría. (La norma D 570 -98 indica que deben sumergirse las probetas durante 24 horas a una temperatura de 23°C).

2.3.2.5 Observaciones

El proceso de absorción de agua es especialmente crítico en los primeros minutos (tiempos cortos) de su inmersión en el baño de agua destilada, por lo tanto su seguimiento se ha seguido con especial cuidado y atención en intervalos cortos de tiempo.

Las medidas de ganancia de peso se realizaron sacando las muestras del baño de agua y secándola con papel absorbente para eliminar el exceso de agua que suele quedar en las superficies de las dos caras y pesadas inmediatamente obteniéndose los valores del peso mojado de cada una de las mismas.

La primera medición se realizó a los 15 minutos después de su inmersión en el agua, la segunda se realizó con un intervalo de 30 minutos, y las cinco sucesivas se realizaron cada 60 minutos a lo largo del día.

Las muestras son pesadas en una balanza digital cuya precisión es de $\pm 0,0001\text{g}$. Es necesario esperar un tiempo para que se estabilice la medida, ya que corrientes pequeñas de aire hacen levantar el papel absorbente que se coloca entre la balanza y la probeta, dándonos una medida errónea de su peso.

Se anota la cantidad del peso de cada una de las probetas en gramos. Esto se lleva a cabo con tres muestras de probetas de cada uno de los porcentajes de nuestro compuesto en estudio (DGEBA+DGEBP al 0%-0,5%-2,5) con el objetivo de conseguir una media de las cantidades de agua absorbida.

2.4 SISTEMA DE MEDIDAS

2.4.1 Tenacidad a fractura. Ensayos Mecánicos.

Los ensayos mecánicos se realizaron en la máquina de ensayo de tenacidad Shimadzu Autograph AG-I que presenta una célula de carga de 1 kN a temperatura ambiente.

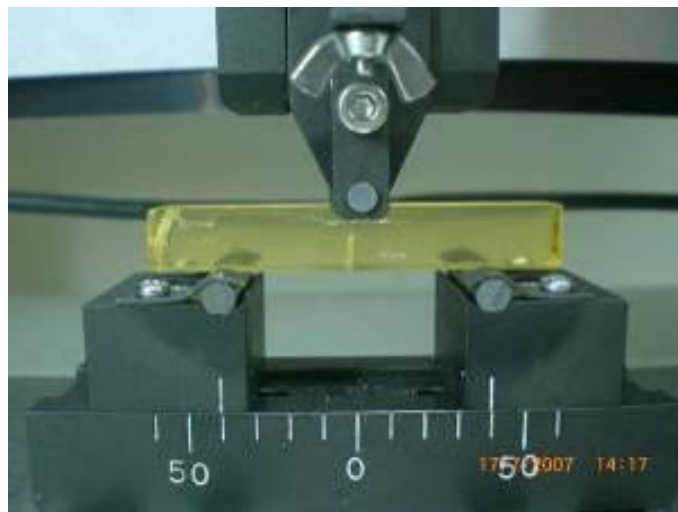


Figura: 31 Máquina de ensayo de tenacidad Shimadzu Autograph AG-I

El módulo elástico o de Young (E) se obtiene de forma indirecta conociendo la pendiente al origen del registro carga-desplazamiento (P/X), a través de la expresión de la viga solicitada a flexión en tres puntos, según la siguiente relación:

$$E = \frac{L^3}{4WB^3} \cdot \frac{P}{X}$$

Expresión: 5 Módulo Elástico o de Young

Donde:

- **L** = longitud de la probeta
- **W** = la altura de la probeta
- **B** = espesor de la probeta.

El factor de intensidad de tensiones, K_{IC} , fue calculado, de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM D 5045 – 99 que hace referencia al procedimiento del ensayo de tenacidad a fractura de tres puntos.

Por su parte, del ensayo de fractura se pudieron obtener valores del factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC}) y de la tasa crítica de liberación de energía elástica o energía crítica a fractura (G_{IC}) según las siguientes expresiones:

$$K_{IC} = \left(\frac{P_Q}{BW^{1/2}} \right) f(x) \quad \text{Donde } (0 < x < 1) \text{ para } \frac{S}{W} = 4$$

Expresión: 6 Factor crítico de Intensidad de tensiones K_{IC}

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}}$$

Expresión: 7 Función $f(x)$

Donde:

- $x = \frac{a}{W}$
- $a =$ longitud de la entalla en (m). Se realizó antes del ensayo.
- $P_Q =$ carga aplicada en (KN).
- $B =$ espesor de la probeta en (m).
- $W =$ altura de la probeta (m).
- $K_{IC} =$ en unidades de $(\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2})$

Energía crítica de fractura, G_{IC} , se deduce de la siguiente expresión:

$$G_{IC} = \frac{(1 - \nu^2) \cdot K_{IC}^2}{E}$$

Expresión: 8 Función G_{IC}

- ν = donde se ha tomado un coeficiente de Poisson de 0,35
- K_{IC} = en unidades de $(Mpa \cdot m^{1/2})$
- E = en unidades de (MN/m^2)
- G_{IC} = en unidades de (KJ / m^2)

Disposiciones y Geometrías requeridas para el ensayo de tenacidad a fractura [Norma D5045 – 99]

2.4.2 Absorción de agua. Gravimetría

La gravimetría es el método por el cual vamos a estudiar la ganancia en peso de agua de la muestra (en tanto por ciento en peso) en función del tiempo de inmersión. Se define como:

$$\Delta m_{rel} = \frac{m_t - m_o}{m_o} \cdot 100$$

Expresión: 9 Ganancia en peso de agua

Donde m_o es la masa inicial de la muestra y m_t , es la masa de la muestra final a un tiempo corto de inmersión (t). Asumiendo que el contenido inicial de agua en la muestra es nulo, entonces la variación en peso de la muestra coincide con el porcentaje de agua absorbido.

Podemos definir como Δm_{rel} como la ganancia en peso en el equilibrio, es decir para tiempos de inmersión muy largos ($t = \infty$).

Como ya se explico anteriormente, uno de los modelos que mejor define los procesos de difusión es la ley de Fick, en el cual la variación en peso de la muestra en función del tiempo de inmersión viene dado por [Xiao 1998]:

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} ; \quad \text{Para } t \leq \frac{0,05h^2}{D}$$

Expresión: 10 Variación en peso en función del tiempo de inmersión para tiempos cortos.

La absorción de agua para tiempos cortos se comporta de manera lineal.

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2 \right); \quad \text{Para } t > \frac{0,05h^2}{D}$$

Expresión: 11 $\Delta m_{rel} / (t)$ para tiempos largos.

Donde $A_{m_{rel}}$ es la ganancia de agua cuando se ha alcanzado el equilibrio de saturación, que generalmente se deja como parámetro ajustable, D es el coeficiente de difusión y h es el espesor de la muestra.

En base a estas dos expresiones cabe esperar que inicialmente el aumento de la masa de la muestra sea muy rápido. Una vez superada esta primera fase se llega a un plató en el que se tiende asintóticamente a una estabilización del peso, hasta que prácticamente no varía, alcanzando en este punto el equilibrio. También se aprecia de las expresiones anteriores que a tiempos cortos la relación de Δm_{rel} con el tiempo es función de la raíz cuadrada de t , mientras que a tiempos largos esta dependencia es lineal.

Con el objetivo de hacer más manejable y comprensible los resultados que hemos obtenido, se ha representado la ganancia de peso de todas las muestras estudiadas frente al tiempo de inmersión en segundos en diferentes gráficas. El estudio de gravimetría se realizó durante un periodo de 118 días a una temperatura de 30°C.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 TENACIDAD A FRACTURA

3.1.1 Resultados Obtenidos

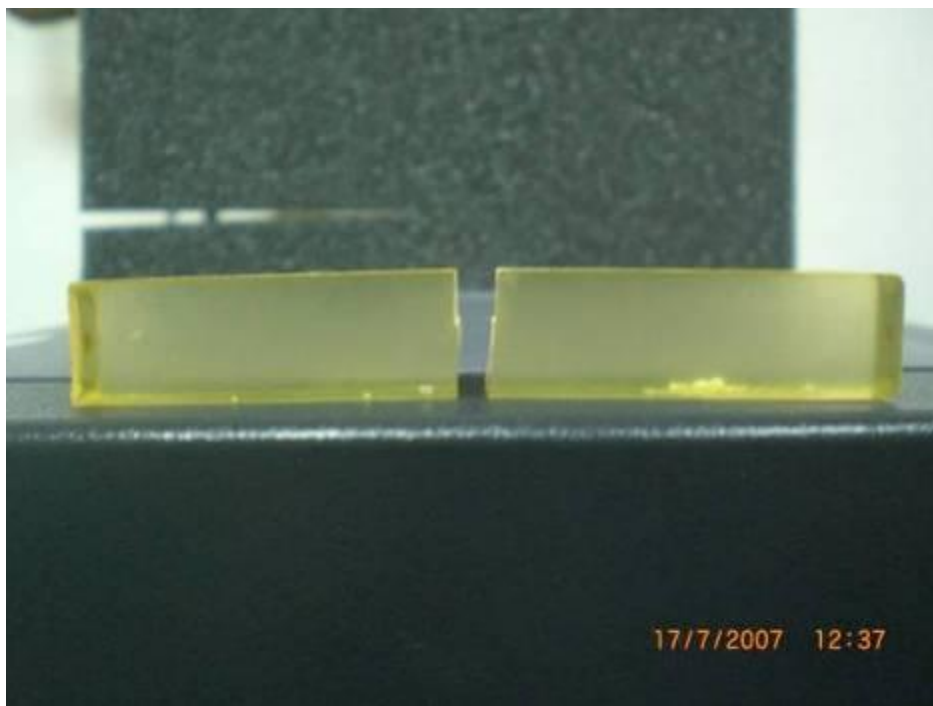


Figura: 32 Probeta fracturada: Ensayo de tenacidad a fractura

Con el fin de evaluar los efectos producidos por la introducción del DGEBP en la tenacidad de la fractura de la matriz polimérica se utilizó la máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-I que presenta una célula de carga de 1 KN. Se realizó un ensayo de flexión en tres puntos, según se describe en la norma D5045 – 99, y la velocidad de desplazamiento del punto medio fue de 0,15mm/min. Esta velocidad fue determinada a partir de la geometría de la probeta, según la siguiente ecuación:

$$v(\frac{mm}{min}) = \frac{0,01 \cdot S^2(mm^2)}{6(mm) \cdot B(mm)}$$

Expresión: 12 Velocidad de desplazamiento (mm/min) del punto medio ensayo de tenacidad

Los cilindros sobre los que se apoyan las probetas tienen un diámetro de 6mm, cumpliendo las características descritas, en la figura del esquema del ensayo de tenacidad anteriormente expuesta.

Durante los ensayos, se obtuvieron curvas de fuerza aplicada frente al desplazamiento de la probeta inducido por la carga. Pero el valor que realmente interesa a la hora de analizar la tenacidad de fractura es la fuerza máxima a la que ha sido sometido el material antes de romper.

Con ayuda de las expresiones anteriormente descritas en las que se encuentran relacionados datos sobre la geometría de cada probeta y el valor de la fuerza máxima aplicada antes de la fractura se puede determinar el valor de K_{IC} , factor de intensidad de tensiones, conocido como la tenacidad a fractura de un material.

Los resultados obtenidos a partir de dichas expresiones se relacionan en la tabla siguiente:

Sistema Material	K_{IC} (MPa·m^{1/2})	Error (K_{IC})
DGEBA/BP (0%)	1.28	0.08
DGEBA/BP (0,5%)	1.65	0.28
DGEBA/BP (2,5%)	1.72	0.38
DGEBA/BP (5%)	1.8	0.19

Tabla 5 Valores obtenidos K_{IC} y Error de K_{IC} . Tenacidad a fractura

Hay que tener en cuenta que se ensayaron en algunos casos hasta 6 probetas de un mismo material, pero posteriormente se decidió descartar algunos ensayos debido a diferentes factores.

En primer lugar se descartaron dos ensayos debido a que la grieta generada era doble al realizar el procedimiento por tapping.

En otro caso, también se decidió descartar el resultado porque se comprobó que, cuando se había analizado en el microscopio, esa probeta había sufrido deformación plástica alrededor de la grieta.

En otros casos, las grandes desviaciones dimensionales de las probetas con respecto a las teóricas, o las desviaciones de la dirección de la grieta con respecto a la horizontal fueron motivo de descarte de resultados. Pese a ello, se consiguió que los resultados mostrados en la *tabla 6*, sean un promedio de al menos 3 valores obtenidos de diferentes ensayos.

Teniendo en cuenta que los valores de tenacidad a fractura para resinas epoxi, tipo DGEBA son de alrededor de $0,6 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$, los valores obtenidos en este ensayo son ligeramente superiores a los esperados. Puesto que nuestro parámetro B (fondo de la probeta = 10mm) es igual que el W (altura de la probeta = 10mm) teniendo mayor capacidad de carga la probeta.

Por otro lado no se han encontrado valores de K_{IC} para DGEBA curado por homopolimerización

3.1.2 Caracterización Miscibilidad LC en Matriz Epoxi

La técnica utilizada para conocer la miscibilidad de los cristales líquidos epoxi y la matriz DGEBA fue de la microscopía electrónica de barrido (SEM), (Explicada en apartados anteriores).

En este apartado se van a analizar los posibles cambios estructurales en las superficies de fractura de las probetas, sometidas al ensayo de flexión en tres puntos, en función del porcentaje en peso de DGEBP introducido. Las muestras fueron recubiertas con grafito. Las micrografías fueron tomadas a 8 KV y a 200 aumentos.

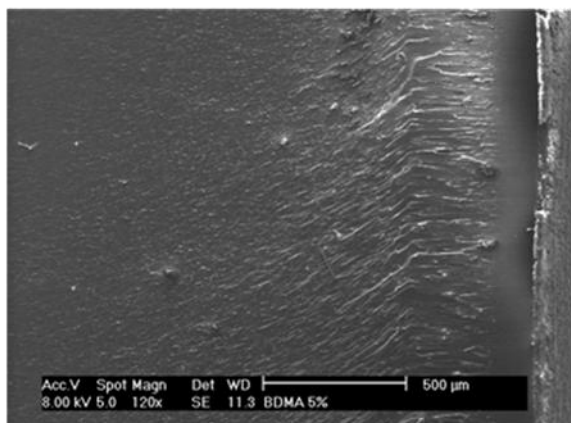
Una vez realizado del ensayo de tenacidad a fractura, los mecanismos que intervienen en dicha fractura, fueron investigados a partir del análisis de la superficie fracturada de las probetas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1.2.1 Comparación muestras DGEBA/BDMA - DGEBA/m-XDA

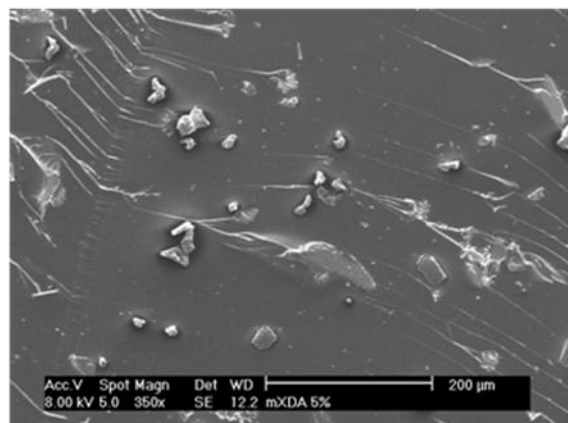
En este apartado comparamos las imágenes de una muestra de la resina epoxídica estudiada en nuestro proyecto DGEBA/BDMA, con la muestra de otro estudio, en el que se utilizó DGEBA/m-XDA.

A continuación, podemos observar las imágenes obtenida por SEM. Nos muestran respectivamente la superficie de rotura del sistema polimérico DGEBA/BDMA cuya matriz ha sido modificada con DGEBP al 5% y la superficie de rotura del sistema polimérico DGEBA/m-XDA cuya matriz ha sido modificada con DGEBP al 5%.

5%LC (BDMA)



5%LC (m-XDA)



Superficie de fractura

Figuras: 33 Micrografía DGEBA / DGEBP (5%) / BDMA mediante (SEM) de superficie de fractura de una probeta en el ensayo de tenacidad

y

34 Micrografía DGEBA / DGEBP (5%) / m-XDA mediante (SEM) de superficie de fractura de una probeta en el ensayo de tenacidad

En la fotografía de la izquierda se muestra la superficie de fractura del sistema polimérico DGEBA/BP (5%) curado con BDMA. La fotografía muestra la homogeneidad del polímero resultante.

En la fotografía de la derecha se muestra la superficie de fractura del DGEBA/BP (5%). La grieta se encuentra en la parte izquierda de la imagen y la fractura se desarrolla de la parte izquierda a la derecha. Ésta foto es muy interesante ya que nos muestras las dos fases que se han producido en el curado con **m-XDA** del material, lo que conlleva una disminución de la tenacidad. Se disminuye la tenacidad cuando el material no es homogéneo y en su estructura interna coexisten varias fases ya que la propagación de la grieta puede realizarse con mayor facilidad en éstos casos [Gonzalez 2009].

3.2 ABSORCIÓN DE AGUA

3.2.1 Resultados Obtenidos

En la siguiente gráfica se representa un resumen, de los datos obtenidos para todas las muestras estudiadas (DGEBA / BP al 0, 0.5 y 2.5% respectivamente) de forma conjunta en el ensayo de gravimetría.

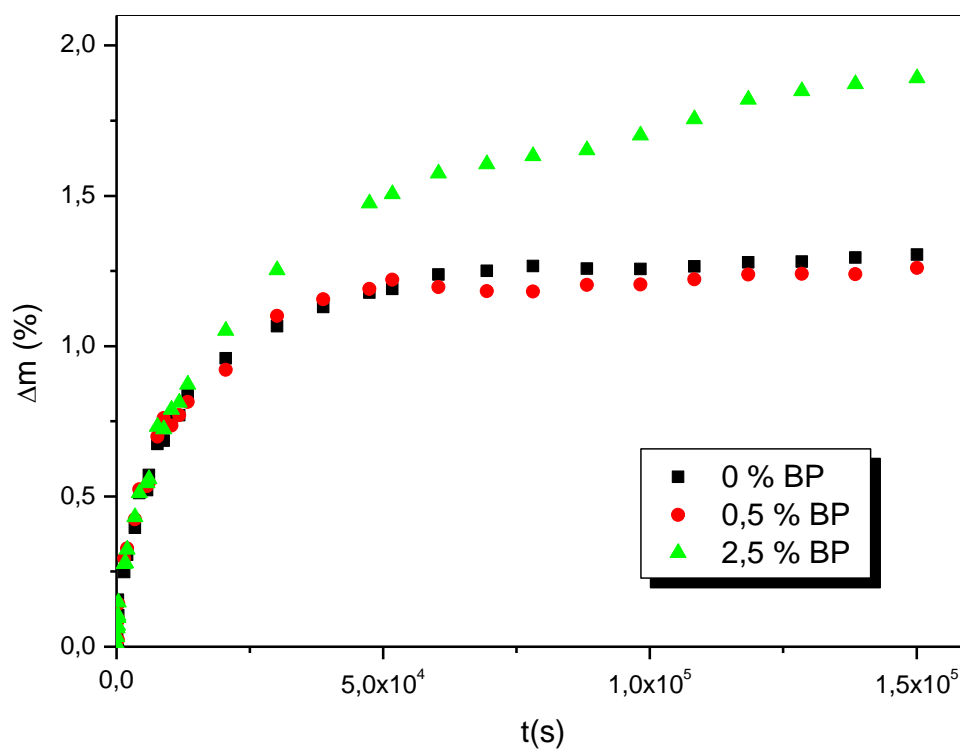


Figura: 35 Estudio gravimétrico de absorción de agua

En la figura 35, observamos que las curvas de absorción de agua tendrán una forma tipo logarítmica, y se puede apreciar lo siguiente:

1. Durante el tramo de subida de la curva, es decir al principio de introducir las probetas en el baño, todas tienen una rápida absorción de agua (Δm_{rel}), a tiempos del orden $2,5 \times 10^4$ segundos.
2. En las probetas de DGEBA/BP al 0% y DGEBA/BP al 0,5%, para tiempos superiores a $0,75 \times 10^5$ segundos (aproximadamente), se produce un estacionamiento en los valores de absorción de agua (Δm_{rel}), con un dato de 1,25% aproximadamente, en variación de peso de la probeta (Δm_{rel}) (%).
3. En la probeta de DGEBA/BP al 2,5%, los valores de la absorción de agua (Δm_{rel}), no se estacionarían hasta tiempos superiores a $1,5 \times 10^5$ segundos (aproximadamente), con un dato de 1,8% aproximadamente, en variación de peso de la probeta (Δm_{rel}) (%).

3.2.2 Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión cortos

Como se deduce de la ecuación de la ley de Fick, a tiempos cortos de inmersión existe una relación lineal entre la variación de la masa relativa y la raíz cuadrada del tiempo de inmersión.

Realizando un ajuste entre ambas magnitudes podemos obtener un valor de referencia para el coeficiente de difusión D_0 , el cual se empleará como punto de partida para los futuros ajustes a tiempos de inmersión largos.

$$D_0 = \pi \cdot \left(\frac{b \cdot h}{4 \cdot \Delta m_{eq}} \right)^2$$

Expresión: 13 Coeficiente de difusión D_0 para tiempos cortos

Donde b es la pendiente del ajuste lineal entre Δm y la raíz del tiempo de inmersión, Δm_{eq} es la variación de masa en el equilibrio, y h es el espesor de la probeta.

A continuación, se muestra la gráfica que resume para tiempos cortos, tras un ajuste de la pendiente, el comportamiento de absorción de agua para las distintas probetas en estudio.

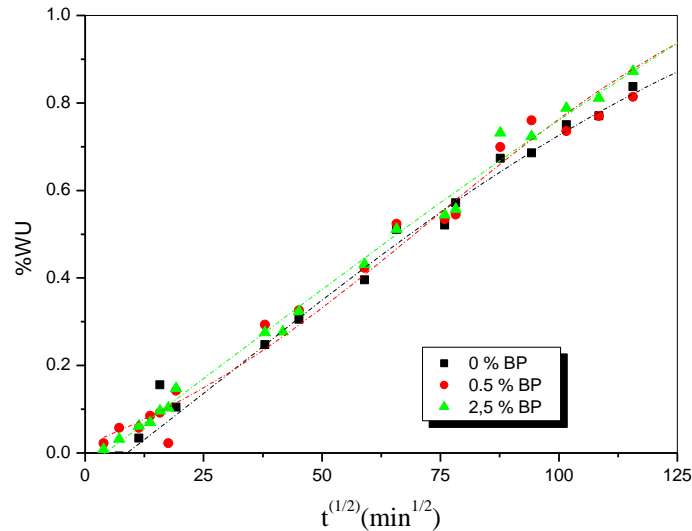


Figura: 36 Ajuste de pendiente a tiempos cortos de inmersión

Dada la figura 36, para las pendientes que forman las distintas muestras, se observa lo siguiente:

1. Para tiempos cortos no hay una diferencia significativa entre las pendientes de las distintas muestras.
2. Aunque no haya diferencias muy marcadas, se observa que la pendiente de la resina modificada con DGEBA / BP al 2,5%, empieza a diferenciarse de las demás, aunque muy levemente, a partir de 85 min^{1/2} aproximadamente, por lo tanto el coeficiente de difusión sería mayor para esta muestra, y por esto, la ganancia de peso de agua sería mayor para esta probeta. No obstante, como se ha comentado, todavía la diferencia sería mínima.

3.2.3 Coeficientes de difusión para tiempos de inmersión largos

Los resultados experimentales obtenidos a tiempos cortos se ajustan razonablemente a la Ley de Fick, por lo que los valores de D_0 obtenidos por este método son un buen punto de partida para el ajuste a tiempos largos.

Según la ley de Fick para tiempos de inmersión largos la ganancia de peso ya no sigue una tendencia lineal, si no que su comportamiento se ajusta a la expresión de la segunda ecuación expuesta. En los sistemas estudiados, teniendo en cuenta los valores del coeficiente de difusión obtenidos anteriormente así como la geometría de las probetas, la ecuación siguiente indica que se pueden considerar tiempos largos aquellos superiores a las 10 horas.

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(-\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2 \right); \text{ Para } t > \frac{0,05h^2}{D}$$

Expresión: 14 Variación en peso en función del tiempo de inmersión para tiempos largos.

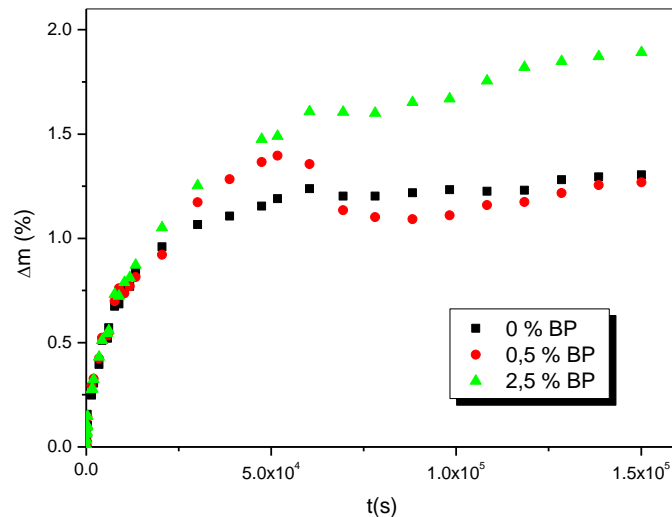


Figura: 37 Gráfica Δm_{rel} (%) / (t) largos: Resumen - probetas en estudio

En la figura 37, donde se expresa los valores de absorción de agua, en unidades de tiempo grandes ($\Delta m_{rel} (\%) / (t)$ largos), se observa que:

1. A partir de los $2,5 \times 10^4$ segundos aproximadamente, según aumenta el porcentaje de DGBP, en la muestra de DGEBA/DGBP, mayor será la ganancia en peso de agua de la probeta correspondiente.
2. Hasta los 6×10^4 segundos aproximadamente, se cumple lo dicho en el apartado anterior de manera considerablemente marcada.
3. A partir de los 6×10^4 segundos aproximadamente, las curvas correspondientes a las muestras de DGEBA/DGBP al 0% y al 0,5% tienden a igualarse.
4. A partir de los 6×10^4 segundos aproximadamente, coincidiendo en el tiempo con lo sucedido en el apartado anterior, la curva correspondientes a las muestra de DGEBA/DGBP al 2,5%, tiende a separarse de las otras curvas, de manera muy pronunciada . Siendo por tanto esta probeta la que mas ganancia en peso de agua tendría.

4. CONCLUSIONES

4.1 TENACIDAD A FRACTURA

4.1.1 Propiedades mecánicas y tenacidad a fractura obtenidas:

E, G_{IC} , K_{IC} , Error (K_{IC})

A lo largo del presente proyecto se han estudiado las características de fractura de diferentes redes epoxídicas modificadas o no con DGEBP. Sin embargo las propiedades iniciales de las redes: considerando la rigidez o módulo de Young (E) de los sistemas, no mostraron grandes diferencias de unas muestras a otras, encontrándose en torno a 2 GPa. Para hacernos una idea de la magnitud del dato obtenido, podemos tomar como referencia el módulo elástico del acero, 210 GPa.

En la tabla siguiente, se puede observar los valores de E, G_{IC} , K_{IC} y Error (K_{IC}), para las diferentes muestras, de distinto porcentaje de DGBP:

Sistema Material	Agente de curado	E (GPa)	G_{IC} (KJ/m ²)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	Error K_{IC}
DGEBA/BP (0%)	BDMA	1.7	1.8	1,28	0,08
DGEBA/BP (0,5%)	BDMA	2.2	0.4	1.65	0,28
DGEBA/BP (2,5%)	BDMA	2.3	1.1	1,72	0,38
DGEBA/BP (5%)	BDMA	2.5	1.2	1,8	0,19

Tabla 6 Propiedades mecánicas y tenacidad a fracturas obtenidas E, G_{IC} , K_{IC} , Error (K_{IC})

A continuación se muestra una gráfica, donde se representan los datos relativos a la tabla anterior:

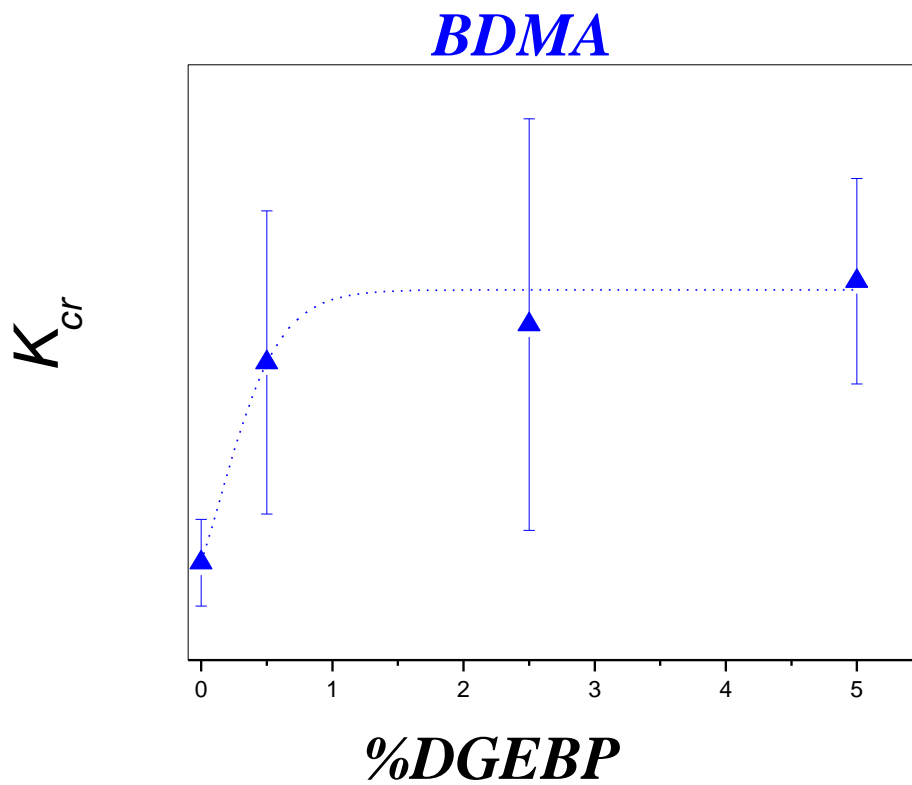


Figura: 38 Gráfica K_{IC} / DGEBP (%)

4.1.2 Conclusiones finales.

La tenacidad en un material aumenta cuando su estructura interna es homogénea, y disminuye cuando no lo es.

Tal y como se puntualizaba al comienzo del presente trabajo, se perseguía modificar la matriz del DGEBA, con monómeros de DGBP, los cuales al curar, generarían cristales líquidos epoxi (LCE), y estos a su vez crearían una estructura orientada dentro de la matriz epoxídica. Si esto se cumplía de la manera en que se esperaba, al final tendríamos un material cuya estructura interna sería altamente homogénea, y por lo tanto su tenacidad aumentaría considerablemente.

Según los resultados obtenidos, podemos concluir que en el presente trabajo, en el que hemos utilizado como catalizador del entrecruzamiento la amina terciaria , Bencil Dimetil Amina (BDMA), esta presenta la ventaja de no modificar la solubilidad de los monómeros DGEBA/DGEBP, y genera redes homogéneas con zonas ordenadas, que frenan la propagación de grietas y mejoran la tenacidad del material.

4.2 ABSORCIÓN DE AGUA

4.2.1 CONCLUSIONES FINALES.

Según los resultados obtenidos, se puede afirmar con rotundidad, que con el catalizador utilizado en el presente estudio (BDMA), la absorción de agua, es mayor, contra mayor sea el porcentaje de DGEBP en la resina epoxi resultante de combinar DGEBA/DGBP. Si bien entre las muestras de DGBP al 0% y DGBP al 0,5%, las diferencias serían menores; En la muestra de DGBP al 2,5%, los datos son más que contundentes, dejando claro que la absorción de agua aumentaría claramente con esta última muestra.

Tal y como se ha razonado en el apartado anterior (Conclusiones/Tenacidad a fractura), la utilización de la amina terciaria BDMA, generaría redes homogéneas con zonas ordenadas, que frenan la propagación de grietas y mejoran la tenacidad del material. No obstante, la formación de estas zonas ordenadas dentro de la resina epoxi, podría propiciar que las muestras expuestas al ensayo de gravimetría, acumularan y retuvieran agua con mayor facilidad.

5. BIBLIOGRAFÍA

5.1 BIBLIOGRAFÍA:

**Libros de Texto, Proyectos Fin de Carrera, Paginas web,
Papers de investigación y Contribuciones a Congresos.**

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA	ESPECIFICACIÓN BIBLIOGRÁFICA
Adams 1996	<i>Adams R.D., Singh MM, Compos Sci Technol 56 (8), 977 (1996)</i>
Askeland 2001	<i>Ciencia e ingeniería de los materiales. Askeland, Donald R. (2001). Ed Thomson Paraninfo</i>
Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes	<i>Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes.</i>
Barral 2000	<i>Barral, L.; Cano, J.; López, J.; López-Bueno, I.; Nogueira, P.; Ramírez, C.; Torres, A.; Abad, M. J.; Thermochimica Acta 2000, 344, 137-143.</i>
Barton 1985	<i>M.J. Barton. The Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to the study of Epoxy-resin Curing Reaction.1985. Adv. Polym. Eng. Sci 72-111-154</i>
Bottom 2008	<i>Bottom, R. en Principles and Applications of Thermal Analysis; Ed.: Gabbott, P.; Blackwell Publishing: Oxford 2008; capítulo 3, p. 104.</i>
Brown 1988	<i>Brown, M. E. en Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications; Chapman and Hall: London 1988; capítulo 3, p. 7-22.</i>
Cabanelas 2001	<i>J.C Cabanelas, B. Serrano, J. Gonzalez-Benito, J. Bravo, J Baselga, Macromol Rapid Commun. 22, 694 (2001)</i>
Callister 2007	<i>Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales Volumen II, Tercera Edición. William. D. Callister Jr. 2007.</i>
Carfagna 1993	<i>C. Carfagna, E. Amándola, M. Giamberini, A.G. Filippov, R.S. Bauer, Liq. Crist. 13(1993) 571.</i>
Cascaval 2005	<i>C. N. Cascaval, A. Mititelu. Mater. Plast. 42, 4(2005)264-67.</i>
Coca Rebollero 2003	<i>Ciencia de Materiales (Teoría-Ensayos-Tratamientos). P. Coca Rebollero, J. Rosique Jiménez.2003</i>
Cole 1991	<i>K.C. Cole, J.J. Hecher, A.Noel. A new Approach to Modeling the Cure Kinetics of Epoxy Amine Thermosetting Resins.1991. Application to a typical system based on bis(4-(diglydidylamino)phenyl)methane and bis(4-aminophenyl)sulfone. Macromolecules, 24, 3093-3097</i>
Díaz Bustillos 2009	<i>PFC: Desarrollo De Materiales Compuestos Con Nanorreforzados Basados En Sílice De Origen Natural. Ignacio Manuel Díaz Bustillos.2009</i>

Ellis 1993	<i>Ellis B. Chemistry and technology of epoxi resins. Glasgow: Blackie;(1993)</i>
Forrest 2008	<i>Forrest, M. J. en Principles and Applications of Thermal Analysis; Ed.: Gabbott, P.; Blackwell Publishing: Oxford 2008; capítulo 6, p.191-212.</i>
Galina 2007	<i>H. Galina. B. Mossety-Leszczak. J. of Appl. Polym. Sci.105 (2007)224-8.</i>
González 2007	<i>Patricia Romero Gonzalez; PFC “Monitorización del proceso de absorción de agua en materiales termoestables híbridos modificados con termoplásticos y elastómeros” (2007)</i>
González 2009	<i>Lorena Elena González; PFC: “Cristales Líquidos Termoestables: Propiedades Mecánicas”(2009)</i>
Hefner 1993	<i>R.E. Hefner, J.D. Earls, P.M. Puckett. US patent 5, 266, 660, (1993).</i>
Horie 1970	<i>K.Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mitta, H. Kambe. Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions.3. Curing Reaction of Epoxies with Amines.1970. Polymer Chemistry, part.A, 1357</i>
Horta Zubiaga 1991	<i>Arturo Horta Zubiaga.1991. “Macromoléculas. Unidad didáctica 1”</i>
Jellinek 1978	<i>Jellinek, H. H. G. en Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers; Elsevier: Amsterdam 1978.</i>
Kim 1994	<i>D.S. Kim, S.C. Kim. Rubber Modified Epoxy-resins.I. Cure Kinetics and Chemorheology.1994. Polym. End. Sci. 34-625-631</i>
Kinloch 1989	<i>A.J. Kinloch, S.J. Shaw, D.A. Todd, D.L. Hunston, Polymer, 24, 1341 (1989).</i>
Llorente Muga 2010	<i>A. Llorente Muga. (2010) Programa de master Ciencia de Materiales“Estudio comparativo de la reactividad de nuevos monómeros aromáticos para la preparación de resinas epoxídicas híbridas”</i>
Lu 2001	<i>M.G. Lu, M. J. Shim and S.W. Kim. Macromol. Chem. Phys. 202(2001)223-30.</i>
Martín 2008	<i>O. Martín, A. Rodríguez, L. Elena and J. Baselga. Tenacidad en resinas epoxi modificadas con cristales líquidos epoxi: efecto del agente entrecruzante. SLAP2008</i>
May 1988	<i>C.A. May, Epoxi Resins, Chemistry and tecnology, 2nd Ed., Ed Clayton A. May, Marcel (1988)</i>
Mijovic 1985	<i>J. Mijovic., Lin. K, J Appl Polymer Science 30 (6), 2527 (1985)</i>
Mititelu 2005	<i>A. Mititelu and C. Cascaval. Polym-Plast Tech and Eng. 44(2005)151-62.</i>
Olmos 2006	<i>D. Olmos, R. López-Morón; J. González-Benito. “The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface” (2006).</i>
Pascault 2000	<i>Pascault, J. P.; Williams, R. J. J. en Polymer Blends Vol. 1: Formulation; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 13, p. 379-415.</i>
Punchaipetch 2002	<i>P. Punchaipetch, V. Ambrogi, M. Giamberini, m. Brostow, C. Carfagna, N.A. Souza., Polym. 43(2002)839-48.</i>

Ramos Carpio 1988	<i>Ingeniería de los Materiales Plásticos. M. A. Ramos Carpio, M. R. De María Ruiz. 1988.</i>
Ribera 2003	<i>D. Ribera, A. Mantecon and A. Serra Polym. 44(2003)2621-29.</i>
Rico Varela 2009	<i>M. Rico Varela. (2009). Tesis “Estudio de la influencia de un modificador termoplástico polidisperso sobre una matriz epoxi-amina. Morfología, Curado y Separación de fases”.</i>
Sepulveda Ramos 2003	<i>Sepulveda Ramos, Luis María 2003 upm Universidad pontificia de Madrid materiales@mater.upm.es</i>
Shackelford 1998	<i>James G. Shackelford y Alfredo Güemes. “Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros”, 4ª Ed. (1998). Pag 372.</i>
Shaoping 2007	<i>R. Shaoping, L. Liyan, L. Yanxun and L. Mangeng. J Appl. Polym. Sci. 106(2007)2917-24.</i>
Standford 1997	<i>L. Stanford, A. Ryan, M. Elwell. “Structure Development in Reactive Systems” en “Materials Science and Technology: Processing of Polymers”. Wiley- VCH, Weinheim (Alemania), Vol 18 (1997)</i>
Williams 1997	<i>Williams, R. J. J.; Rozenberg, B. A.; Pascault, J. P. en Advances in Polymer Science Vol.128: Polymer Analysis, Polymer Physics; Springer: Berlin 1997; p. 95-156.</i>
Xiao 1998	<i>G.Z. Xiao, M.E.R. Shanahan. Polymer 39 (14), 3253 (1998)</i>

5.2 NORMAS UTILIZADAS

REFERENCIA NORMAS	ESPECIFICACIÓN NORMAS
ASTM D570-81	<i>Standard Method for Water Absorption of Plastics.</i>
ASTM D5045-99T	<i>Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials.</i>

